Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

182. BAND, 4. HEFT

MIT 21 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 13. JULI 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 182 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Singh, B., S. S. Sahota and A. S. Narang, Complexometric Estimation of Copper . 241

Issa, I. M., and M. G. E. Allam, Oxidation of Trivalent Cerium with Potassium Permanganate in Alkaline Solutions. With 3 Figures in the Text 244

Kiss, S. A., Mercurimetrische Bestimmung von Thiosulfat. Mit 1 Textabbildung . . 251

Korkisch, J., Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. VIII. Azofarbstoffe als Reagentien zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium. Mit 4 Textabbildungen 253

Hartkamp, H., Photometrische Bestimmung mittlerer Kobaltgehalte mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Mit 9 Textabbildungen 259

Czerepko, K., Eine neue Methode zum Nachweis von ε-Caprolactam 269

Fišerová-Bergerová, V., Bestimmung von Cer in biologischem Material. Mit 1 Textabbildung 270

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, Panjab University, Chandigarh, India

Complexometric Estimation of Copper

By
BALWANT SINGH, S. S. SAHOTA and A. S. NARANG

(Received November 21, 1960)

Various workers have titrated copper with EDTA using Murexide, Chrome Azurol(S), Catechol Violet, Sulphon Black F, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, 4-(2-pyridylazo)resorcinol or Xylenol Orange as indicator. BELCHER et al.[1] have described the potentiometric titration of copper (II) with EDTA at p_H 5 to 6 in an ammonium acetate buffer. HARA and WEST[2] used high frequency oscillator to detect the end point in titration of copper(II) with EDTA in an acetate buffer of p_H 5.3. Copper forms a blue complex with EDTA and this property has been utilised by NIELSCH and BÖLTZ[4] in the photometric determination of the metal. UENO[6] has developed a procedure for simultaneous complexometric determination of copper(II) and mercury(II) in a mixture. MARTENS and SCHWARZ[3] estimated copper and manganese together in p_H 6.0 to 6.5 acetate solution with EDTA.

In the present investigation copper(II), and copper(II) and iron(III) in presence of some other metallic ions have been determined by using EDTA (disodium salt) as a complexometric reagent.

Experimental

1. Estimation of Copper(II) or of Copper(II) and Iron(III) in Presence of other Metallic Ions. An aliquot of copper sulphate solution or an aliquot of a mixture of copper sulphate and ferric nitrate solution was taken in a conical flask. The solution was buffered to p_H 4.0 by adding to it 20 ml of 1 N ammonium chloride solution, 20 ml of 0.5 M acetic acid and 15 ml of 0.1 M ethylenediamine hydrate solution. The buffered mixture was titrated with standard EDTA (disodium salt) solution, using 1.5 ml of potassium thiocyanate-p-anisidine indicator[5]. When copper(II) or copper(II) and iron(III) in the mixture were complexed with the EDTA, colour of the mixture changed sharply from violet to green at the end point. This titration was, then, performed in presence of strontium nitrate, magnesium sulphate, manganese sulphate, calcium chloride, barium chloride or mercuric chloride respectively.

2. Estimation of Ferric Iron in a Mixture of Copper(II) and Iron(III) and in Presence of other Metallic Ions. The aliquot of the mixture of copper sulphate and ferric nitrate solution was taken in a conical flask which was stoppered with a hollow stopper fitted at its top with about six inches of narrow glass tube for escape of ether vapours. 20 ml of water, 5 ml of one per cent potassium thiocyanate solution and 30 to 40 ml of ether were added to the mixture which was, then, titrated with standard EDTA (disodium salt) solution. The conical flask was stoppered with the hollow stopper and vigorously shaken during the titration. When ferric ions

present in the mixture were complexed with the EDTA, colour of the ether layer sharply changed from red to colourless at the end point. This titration was, then, performed in presence of strontium nitrate, magnesium sulphate, manganese sulphate, calcium chloride, barium chloride or mercuric chloride respectively.

Table 1. *Titration of Cupric Copper with 0.010 M Ethylenediaminetetraacetic Acid (Disodium Salt) in Presence of Various Metallic Ions*

Metallic salt added		Weight of $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	
	g	taken g	found g
—		0.0100	0.0100
		0.0300	0.0300
$Sr(NO_3)_2$	0.0085	0.0100	0.0100
	0.0254	0.0300	0.0299
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	0.0099	0.0100	0.0100
	0.0296	0.0300	0.0298
$MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$	0.0090	0.0100	0.0101
	0.0268	0.0300	0.0302
$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$	0.0088	0.0100	0.0100
	0.0263	0.0300	0.0298
$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	0.0098	0.0100	0.0100
	0.0239	0.0300	0.0300
$HgCl_2$	0.0109	0.0100	0.0101
	0.0326	0.0300	0.0300

Some typical results of these titrations are recorded in Tables 1 and 2.

From the results recorded in Table 1, it is evident that Cu^{II} can be determined volumetrically by titration with EDTA (disodium salt) as complexometric reagent, using potassium thiocyanate-p-anisidine as indicator.

The various metallic ions given in this table do not interfere in the estimation of Cu^{II}.

It is evident from Table 2 that Cu^{II} and Fe^{III} in a mixture can be determined volumetrically by complexing them with EDTA (disodium salt). The various metallic ions do not interfere in these estimations.

Summary

Copper(II) or Copper(II) and iron(III) in a mixture are determined by titration with EDTA (disodium salt) solution as complexometric reagent at p_H 4.0 using potassium thiocyanate-p-anisidine as an indicator.

Fe^{III} is estimated in the mixture by titration with EDTA (disodium salt) solution using potassium thiocyanate-ether as an indicator.

Cu^{II} present in the mixture is, therefore, equivalent to the difference in amounts of the EDTA (disodium salt) used for the two sets of titrations of the mixture using potassium thiocyanate-p-anisidine and potassium thiocyanate-ether as indicators respectively.

Strontium, magnesium, manganese, calcium, barium and mercuric ions do not interfere in these estimations.

Zusammenfassung

Kupfer(II) oder Kupfer(II) und Eisen(III) zusammen werden komplexometrisch mit ÄDTA-Lösung bei p_H 4,0 unter Verwendung von Kaliumthiocyanat-p-Anisidin als Indicator titriert. Eisen(III) wird in

Table 2. *Titration of Ferric Iron and Cupric Copper in a Mixture with 0.0167 M Ethylenediamine Tetraacetic Acid (Disodium Salt) in Presence of Various Metallic Ions*

Metallic salt added		Amount taken in a mixture		Amount of 0.0167 M EDTA (disodium salt) used			Amount found in the mixture	
		$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$	by the mixture (potassium thiocyanate-p-anisidine indicator)	by ferric nitrate in the mixture (potassium thiocyanate and ether indicator)	by copper sulphate in the mixture	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$
	g	g	g	x ml	y ml	$(x-y)$ ml	g	g
—		0.0125	0.0202	6.05	3.00	3.05	0.0127	0.0202
		0.0291	0.0471	14.00	6.95	7.05	0.0293	0.0468
$Sr(NO_3)_2$	0.0106	0.0125	0.0202	6.00	3.00	3.00	0.0125	0.0202
	0.0246	0.0291	0.0471	14.00	7.00	7.00	0.0291	0.0471
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.0123	0.0125	0.0202	6.03	3.00	3.03	0.0126	0.0202
	0.0288	0.0291	0.0471	14.00	6.95	7.05	0.0293	0.0468
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	0.0112	0.0125	0.0202	6.00	3.00	3.00	0.0125	0.0202
	0.0260	0.0291	0.0471	14.02	7.02	7.00	0.0291	0.0472
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0.0110	0.0125	0.0202	5.97	2.97	3.00	0.0125	0.0200
	0.0256	0.0291	0.0471	14.00	7.00	7.00	0.0291	0.0471
$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	0.0122	0.0125	0.0202	6.05	3.02	3.03	0.0126	0.0203
	0.0285	0.0250	0.0404	12.05	6.05	6.00	0.0250	0.0407
$HgCl_2$	0.0118	0.0125	0.0202	6.00	3.00	3.00	0.0125	0.0202
	0.0275	0.0250	0.0404	12.00	6.00	6.00	0.0250	0.0404

dem Gemisch durch komplexometrische Titration gegen Kaliumthiocyanat-Äther als Indicator bestimmt. Der Kupfer(II)-gehalt ergibt sich aus der Differenz der beiden Titrationen. Strontium, Magnesium, Mangan, Calcium, Barium und Quecksilber(II) stören nicht.

References

[1] Belcher, R., D. Gibbons and T. S. West: Anal. chim. Acta, (Amsterdam) **13**, 226 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 119 (1956). — [2] Hara, R., and P. W. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 72 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 138 (1955/56). — [3] Martens, G., and K. Schwarz: Z. analyt. Chem. **159**, 22 (1957/58). — [4] Nielsch, W., and G. Böltz: Z. analyt. Chem. **143**, 1 (1954). — [5] Singh, B., S. S. Sahota and M. S. Mankotia: Z. analyt. Chem. **173**, 275 (1960). — [6] Ueno, K.: Analyt. Chemistry **29**, 1668 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 431 (1958).

Dr. Balwant Singh, Chemistry Department, Panjab University, Chandigarh-3 (Indien)

Chemistry Department, Cairo and Assiut University, Egypt, U.A.R.

Oxidation of Trivalent Cerium with Potassium Permanganate in Alkaline Solutions

By

I. M. Issa and **M. G. E. Allam**

With 3 Figures in the Text

(Received January 14, 1961)

Quadrivalent cerium is a powerful oxidising agent in acidified solutions; the normal oxidation potential being 1.46 volts in 1 N sulphuric acid or 1. 443 volts in 2 N sulphuric acid at 25°C, referred to a hydrogen electrode, in the same acid[5]. Accordingly oxidation of trivalent cerium by potassium permanganate in acid medium is not possible owing to close proximity of the redox potential of the Ce^{4+}/Ce^{3+} couple with that of the MnO_4^-/Mn^{2+} system. In alkaline solutions on the other hand oxidation is possible because the redox potential of the Ce^{4+}/Ce^{3+} system amounts to −0.73 V as calculated from free energy data for the reaction:

$$Ce(OH)_3 + OH^- \rightarrow CeO_2 + 2\,H_2O + e$$

compared to +0.56 V and +0.58 V for the MnO_4^-/MnO_4^{2-} and MnO_4^-/MnO_2 couples respectively. This fact is confirmed by calculating the equilibrium constants and the degrees of completion of the reactions:

$$Mn^{7+} + Ce^{3+} \rightarrow Mn^{6+} + Ce^{4+} \quad \text{(i)}$$

$$Mn^{7+} + 3\,Ce^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + 3\,Ce^{4+}. \quad \text{(ii)}$$

For reaction (i) K and α amount to $1.37 \cdot 10^{-22}$ and $1.17 \cdot 10^{-11}$ and for reaction (ii) they amount to $2.46 \cdot 10^{-67}$ and $2.24 \cdot 10^{-17}$.

From these values it is concluded that the reaction between Ce^{3+} and $KMnO_4$ should give quantitative results. Thus in concentrated alkali carbonate solutions, cerous salts are completely oxidised by mild oxidising agents, such as potassium ferricyanide[1] and perceric salts are formed by the action of atmospheric oxygen on cerous salts in alkaline medium.

The aim of the present investigation is to find out if oxidation of trivalent cerium with permanganate could be applied as an analytical process for the determination of cerium(III).

Experimental

The permanganate solution was prepared and standardised as given in previous investigations[4].

The monovalent thallium solution was prepared and standardised as shown before[2].

Cerous solutions were prepared by reducing quadrivalent cerium with a very slight excess of hydrogen peroxide in acid solutions, followed by boiling for 90 min in order to ensure complete decomposition of H_2O_2. Ceric solutions were prepared from the C. P. product in dilute sulphuric acid ($>$ 0.3 M acid) in order to avoid formation of slightly soluble basic salts. The concentration of cerium(IV) was determined potentiometrically using a standard ammonium ferrous sulphate solution. The normality of the cerous solution as determined by the method cited in VOGEL[7] coincided with the normality of the ceric solution.

Results and Discussion

The oxidation of trivalent cerium with permanganate was studied under a variety of conditions including reduction of permanganate with trivalent cerium both in the absence or presence of telluric acid.

I. Reduction of Permanganate with Trivalent Cerium in Absence of Telluric Acid

In the absence of telluric acid the reaction of permanganate with trivalent cerium gave results in which the errors amounted to $\sim 4\%$ from the theoretical values (see Table 1). Equilibrium was attained very slowly and the inflections at the end points were not very sharp, amounting to 40—50 mV/0.1 ml of the cerous solution. The end points were always attained later than the theoretical values. This is apparently brought about by the reduction of permanganate to oxides lower than MnO_2. As can be seen from the titration curves in Fig. 1, a step corresponding to the manganate step is not clear when telluric acid is absent.

II. Reduction of Permanganate with Trivalent Cerium in Presence of Telluric Acid

This titration was performed when the ratio of telluric acid to permanganate was 5—6:1. Under these conditions good results were obtained with solutions containing 0.3—1.7 N H_2SO_4 only when the

alkalinity of the reaction medium at the start was 1—2.5 N with respect to NaOH. With a 0.7 N H_2SO_4 solution and at alkalinities lower than 1 N, errors were observed which increased with lowering of the alkalinity as can be seen from Table 2. The end points are always attained later than the theoretical values. This fact is apparently due to reduction of $KMnO_4$ to a lower state of oxidation than Mn^{4+} even in the presence of telluric acid.

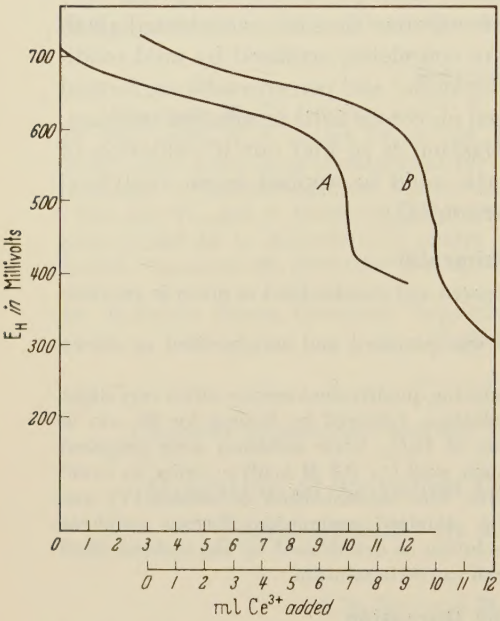


Fig. 1. Titration of 4 ml 0.1338 N $KMnO_4$ soln. with 0.0336 N Ce^{3+} soln. in absence of telluric acid *A* in 1 N NaOH; *B* in 2 N NaOH

This is because the acid present in the cerous solution neutralises a good portion of the alkali present, thus rendering the medium weakly alkaline and favours formation of lower oxidation products of manganese. With solutions of lower acidities (0.3 N H_2SO_4) good results were obtaind in the presence of 0.5 N NaOH.

The reaction in this case is not very rapid, but is more rapid than in the absence of telluric acid. Equilibrium needed about one minute at the beginning of the titration but the time increased till the end point was approached when 9 min were required. Trials to increase the rate of the reaction by addition of NaCl were unsuccessful. Contrary to the case when acid is absent, the inflections at the end points are large amounting to

Table 1. *Titration of Permanganate Solutions with Trivalent Cerium in Absence of Telluric Acid*

Normality of NaOH	Volume of $KMnO_4$-solution	Max. Inf. per 0.1 ml Ce^{3+}	Vol. of Ce^{3+}-solution	Normality of $KMnO_4$ found	Error
N	ml	mV	ml	N	%
Titration of 0.1338 N $KMnO_4$ with 0.0336 N Ce^{3+} (acidity 0.5 N H_2OS_4)					
1	4	42	9.96	0.1394	4.18
2	4	50	9.92	0.1389	3.81
Titration of 0.1085 N $KMnO_4$ with 0.0506 N Ce^{3+} (acidity 0.7 N H_2SO_4)					
1	5	50	6.9	0.1164	7.26
2	5	45	6.8	0.1147	5.71

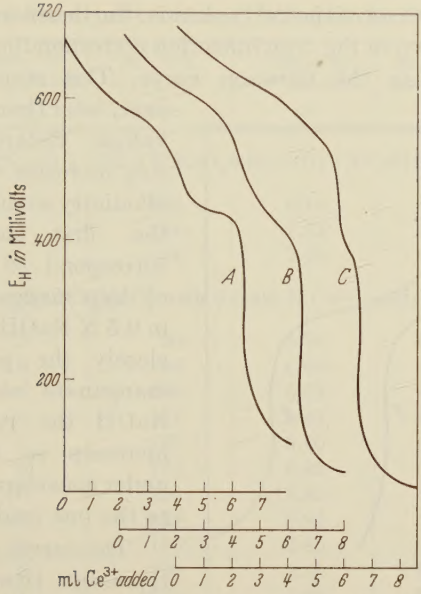


Fig. 2 a. Titration of 4 ml 0.1338 N $KMnO_4$ soln. with 0.0506 N Ce^{3+} soln. in presence of telluric acid. *A* in 0,7 N NaOH; *B* in 1 N NaOH; *C* in 2 N NaOH

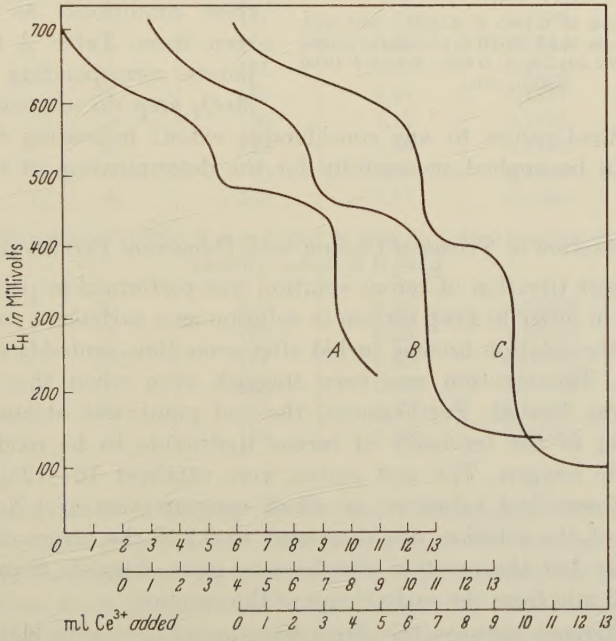


Fig. 2 b. Titration of 5 ml 0.1085 N $KMnO_4$ soln. with 0.0506 N Ce^{3+} soln. in presence of telluric acid. *A* in 1 N NaOH; *B* in 2 N NaOH; *C* in 2.5 NaOH

100 mV or more per 0.1 ml of the Ce^{3+} solution. Furthermore, as can be seen from the curves shown in Fig. 2 an inflection corresponding to the manganate step appears in the titration curve. This step occurs, however, later than the theoretical values. Retardation of this step increases with increasing alkalinity so that in 2 N NaOH, the first step appears to correspond to the formation of hypomanganate, although in 0.5 N NaOH it approaches closely the position of the manganate step. In 2.5 N NaOH the retardation still increases so that the step under consideration approaches the one leading to MnO_2

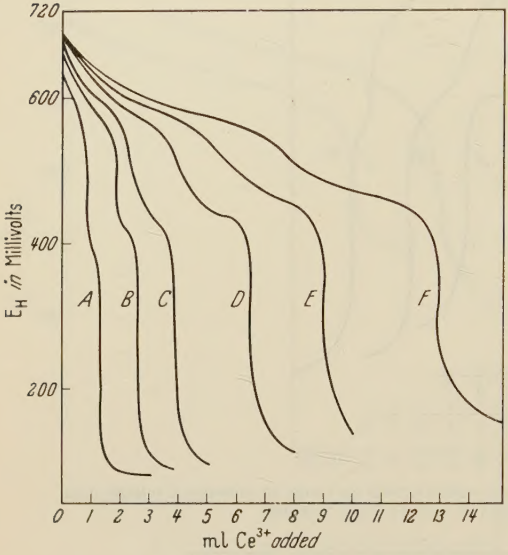


Fig. 3. Titration of 0.1085 N $KMnO_4$ soln. with 0.0506 N Ce^{3+} soln. in 1 N NaOH in presence of telluric acid. *A* 1 ml; *B* 2 ml; *C* 3 ml; *D* 5 ml; *E* 7 ml; *F* 10 ml $KMnO_4$ soln.

The curves shown in Fig. 3 represent titration of different volumes of $KMnO_4$ performed in 1 N NaOH under these conditions. As can be seen from Table 2 the end points corresponding to the MnO_2 step do not vary from the theoretical values to any considerable extent indicating that the method can be applied successfully for the determination of trivalent cerium.

III. Titration of Trivalent Cerium with Potassium Permanganate

The direct titration of cerous solution was performed in presence of carbonate in order to keep cerium in solution as a carbonate complex[2]. However, the solution became turbid after some time probably owing to hydrolysis. The reaction was very sluggish even when the reaction mixture was heated. Furthermore, the end point was attained very early owing to the tendency of cerous hydroxide to be oxidised by atmospheric oxygen. The end points were attained 10—12% earlier than the theoretical values at an alkali concentration of 1 N. As the alkalinity of the solution was decreased to 0.2 N the errors decreased considerably but the reaction also became more sluggish. Equilibrium required 10 min from the early stages of the reaction.

The difference between the direct titration of Ce^{3+} with $KMnO_4$ and the reverse titration can be interpreted on the basis that cerous hydroxide

Table 2. *Titration of $KMnO_4$ with Cerium(III) Sulphate in Presence of Telluric Acid*

Normality of NaOH N	Volume of $KMnO_4$-solution ml	Max. Inf. 0.1 ml Ce^{3+} mV	Volume of Ce^{3+}-solution ml	Normality of $KMnO_4$ found N	Error %
Titration of 0.1085 N and 0.1782 N $KMnO_4$ with 0.0712 N Ce^{3+} (acidity ~1.7 N H_2SO_4)					
1	10	128	9.16	0.1087	0.18
1	5	124	7.53	0.1787	−0.28
1	5	144	7.48	0.1775	−0.39
Titration of 0.1085 N $KMnO_4$ with 0.0506 N Ce^{3+} (acidity ~0.7 N H_2SO_4)					
0.4	5	90	6.78	0.1144	5.44
0.6	5	95	6.66	0.1123	3.6
0.7	5	108	6.53	0.1103	1.66
1	5	151	6.43	0.1085	nil
2	5	193	6.40	0.1079	−0.55
2.5	5	175	6.43	0.1085	nil
1	10	126	12.82	0.1081	−0.37
1	7	135	8.96	0.1080	−0.46
1	3	165	3.85	0.1082	−0.28
1	2	190	2.56	0.1080	−0.46
1	1	213	1.28	0.1079	−0.55
Titration of 0.1338 N $KMnO_4$ with 0.0336 N Ce^{3+} (acidity ~0.56 N H_2SO_4)					
0.5	4	111	9.73	0.1362	1.79
0.7	4	104	9.61	0.1345	0.52
1	1	161	2.36	0.1322	−1.20
1	2	150	4.81	0.1347	0.67
1	3	90	7.15	0.1335	−0.22
1	4	122	9.59	0.1343	0.37
1	5	80	11.95	0.1338	nil
2	4	133	9.57	0.1340	0.15
Titration of 0.0210 N and 0.0357 N $KMnO_4$ with 0.01424 N Ce^{3+} (acidity ~0.35 N H_2SO_4)					
1	10	105	8.88	0.02108	0.38
1	7	123	6.20	0.02102	0.10
1	5	131	4.45	0.02112	0.57
1	3	185	2.64	0.02089	−0.52
2	10	135	8.77	0.02081	−0.90
0.5	5	106	7.55	0.03584	0.39

which precipitates on adding Ce^{3+} to the $KMnO_4$-alkali mixture reacts with the excess permangante present and gives rise to insoluble ceric hydroxide. Although cerous hydroxide itself is insoluble yet it is doubtless that the fresh precipitate reacts rapidly with permanganate. As it ages, however, the reaction becomes sluggish, and this what happens during the titration of Ce^{3+} with $KMnO_4$.

IV. Oxidation of Trivalent Cerium with Excess Permanganate Using Monovalent Thallium as a Back Titrant

As was shown above Ce^{3+} can be oxidised quantitatively under certain conditions with potassium permanganate. Owing, however to the fact that ceric salts are strong oxidising agents in acid solutions, it is not possible to determine the excess permanganate with ferrous iron or oxalic acid. A method depending upon reduction of excess permanganate with monovalent thallium can be successfully applied for the determination of cerium(III). This is confirmed by the results shown in Table 3. The analytical procedure is carried out in the following manner:

Table 3. *Oxidation of Ce^{3+} with $KMnO_4$ in Presence of Telluric Acid using Monovalent Thallium for the Back Titration of Excess Oxidant*

Normality of NaOH	Volume of $KMnO_4$-solution	Max. Inf. per 0.1 ml, Tl^+	Volume of Ce^{3+}-solution	Volume of Tl^+ comsumed	Normality of Tl^+	Normality of Ce^{3+} found	Error
N	ml	mV	ml	ml	N	N	%
Oxidation of 0.01424 N Ce^{3+} with 0.0210 N $KMnO_4$							
1	10	110	5	1.86	0.0296	0.01419	−0.35
1	10	120	3	2.82	0.0296	0.01418	−0.42
1	10	110	1	3.78	0.0296	0.01411	−0.91
2	10	149	3	3.81	0.0296	0.01428	0.28
Oxidation of 0.0336 N Ce^{3+} with 0.1338 N $KMnO_4$							
1	6	81	10	4.77	0.0306	0.03357	−0.09
1	4	72	5	5.0	0.0306	0.03363	0.09
1	3	70	3	4.57	0.0306	0.03369	0.27

To a volume of the permanganate solution, telluric acid is added so that the ratio of Te^{6+} to Mn^{7+} is equal to 5—6: 1. Sodium hydroxide solution is then added dropwise while stirring to give an alkalinity of 1—2 N NaOH. The required volume of cerous solution is added dropwise while continuously shaking the mixture. The reaction mixture is left to stand for 5—10 min followed by titrating the excess $KMnO_4$ with monovalent thallium[3].

Summary

Oxidation of trivalent cerium with $KMnO_4$ in alkaline carbonate mixture is not possible owing to the instability of the solution and to the sluggishness of the reaction. Reduction of $KMnO_4$ with Ce^{3+} solution fails to give quantitative results in absence of telluric acid. Good results are obtained in presence of telluric acid provided that the alkalinity of the reaction medium is not less than 1 N, in order to overcome the effect of acid present in the cerous solution.

A method depending upon the oxidation of Ce^{3+} solution with $KMnO_4$ followed by back titrating excess $KMnO_4$ with monovalent thallium gives accurate results.

References

[1] Browning, P. E., and H. E. Palmer: Z. anorg. allg. Chem. **59**, 71 (1908); cf. Z analyt. Chem. **58**, 360 (1919). — Tomíček, O.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **34**, 410 (1925). — [2] Issa, I. M., and R. M. Issa: Analyst **79**, 771 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 213 (1955/56). — [3] Issa, I. M., and R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 323 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **152**, 284 (1956). — [4] Issa, I. M., R. M. Issa and A. A. Abdul Azim: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 474 (1945). — Issa, I. M., S. A. Eid and R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 275 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 221 (1955). — [5] Baur, E., and A. Glässner: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **9**, 534 (1903). — Kuny: J. Amer. chem. Soc. **53**, 98 (1931). — [6] Latimer, W. M.: Oxidation Potentials, 2nd edit., Prentice Hall, New York 1955, p. 39, 287. — [7] Vogel, I.: Quantitative Inorganic Analysis, 2nd edit., Longmans Green and Co. London 1957, p. 310.

Dr. I. M. Issa, Chem. Dept. Assiut Univ., Assiut, Egypt (UAR)

Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika, Ungarn

Mercurimetrische Bestimmung von Thiosulfat

Von

Sándor A. Kiss

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 4. Februar 1961)

Im Laufe unserer Untersuchungen sollte Thiosulfat neben Sulfat, Sulfit und Nitrit bestimmt werden. Die übliche jodometrische Methode konnte wegen der störenden Wirkung der beiden letzten Ionen nicht angewendet werden. Aus diesem Grunde wurde eine neue Bestimmungsmethode gesucht, die schnell, genau und nicht allzu kostspielig sein sollte.

Nach Angaben der Literatur kann die Bestimmung von Thiosulfat mit Hilfe von Quecksilber(II)-ionen[5], Silberionen[3], usw. durchgeführt werden. Es wurde von Anfang an der Vorzug der Reaktion mit Quecksilber(II)-ionen gegeben, da in diesem Falle weniger störenden Ionen Rechnung getragen werden muß.

Quecksilber(II)-chlorid und Thiosulfat reagieren miteinander nach der folgenden Reaktionsgleichung:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 = HgS_2O_3 + 2\,NaCl.$$

Im Äquivalenzpunkt kann je nach dem p_H-Wert (p_H 4,5; 6,5; 10,0) ein Potentialsprung von 220—360—300 mV gemessen werden. Hierdurch wird die potentiometrische Titration des Thiosulfats ermöglicht. Gut reproduzierbare Ergebnisse können durch die potentiometrische Titration nur in alkoholischem Medium erhalten werden[1].

Es wurde, von früheren Daten ausgehend, untersucht, ob eine unmittelbare Titration von Thiosulfat mit Quecksilber(II)-chlorid mit Hilfe der Dead stop-Indizierung möglich wäre. Auf Grund der ermutigenden Ergebnisse der anfänglichen Versuche wurde nach den günstigsten p_H- und Spannungsbedingungen gesucht. Das Ergebnis dieser Arbeit war eine neue Bestimmungsmethode für Thiosulfat ,die durch Sulfat- und Nitritionen nicht gestört wird. Die störende Wirkung der Sulfitionen wurde durch eine Behandlung mit Formaldehyd eliminiert[3,4].

Erforderliche Lösungen. *0,01 m Quecksilber(II)-chloridlösung.* Die Meßlösung wird auf eine Thiosulfatlösung bekannten Titers nach unserer Methode eingestellt.

Pufferlösung (p_H 7,5). Es werden 80 g Natriumtetraborat (Borax) und 40 g Borsäure zu 1 Liter gelöst.

Durchführung der Bestimmung. 20 ml (10—30 mg $S_2O_3^{2-}$) der zu untersuchenden Lösung werden in einen Titrierkolben abgemessen, die Lösung wird auf p-Nitrophenol neutralisiert und anschließend mit 5 ml einer 40%igen Formalinlösung und mit 10 ml der Pufferlösung (p_H 7,5) versetzt. Bei Verwendung eines magnetischen Rührers und eines Galvanometers mit einer Empfindlichkeit von $1{,}5—4{,}0 \cdot 10^{-8}$ A (bei einer Spannung von 50—100 mV) wird die Lösung mit 0,01 m Quecksilber(II)-chloridlösung titriert. Im Äquivalenzpunkt wird ein sprunghaftes Ansteigen der Stromstärke beobachtet.

Die Meßergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Nr.	Vorgelegt S_2O_3 (mg)	Gefunden S_2O_3 (mg)	Δ %	Nr.	Vorgelegt S_2O_3 (mg)	Gefunden S_2O_3 (mg)	Δ %
1.	7,50	7,54	+ 0,56	6.	10,70	10,69	— 0,09
2.	9,40	9,43	— 0,33	7.	11,50	11,52	+ 0,17
3.	9,40	9,38	— 0,22	8.	11,50	11,49	— 0,08
4.	9,40	9,38	— 0,22	9.	21,40	20,82	— 0,27
5.	10,70	10,73	+ 0,30	10.	26,80	26,13	— 0,26

Meßerfahrungen. Das Ansteigen der Stromstärke im Äquivalenzpunkt dauert nicht an, da infolge der im Überschuß zugesetzten Maßlösung die Stromstärke abnimmt, wobei sie beinahe ihren ursprünglichen Wert erreicht. Eine derartige Titrationskurve zeigt Abb. 1.

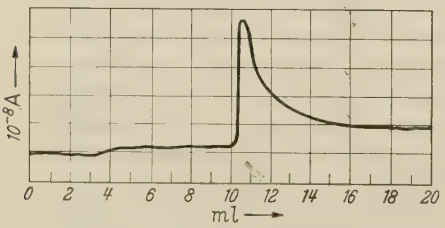


Abb. 1. Titrationskurve von Thiosulfat mit Quecksilber(II)-chloridlösung

Die Bestimmung ist nicht reversibel. Dieser Umstand und die Abnahme der Stromstärke nach dem Äquivalenzpunkt können darauf zurückgeführt werden, daß das im Überschuß befindliche Quecksilber(II)-chlorid mit dem infolge der hydrolytischen Zersetzung des Reaktionsproduktes entstandenen Quecksilbersulfid in Reaktion

tritt. Der Verlauf dieser Reaktion wird durch die nachstehenden Gleichungen wiedergegeben[2]:

$$HgS_2O_3 + H_2O = HgS + H_2SO_4,$$
$$2HgS + HgCl_2 = Hg_3S_2Cl_2.$$

Die Bestimmung kann auch bei anderen p_H-Werten als p_H 7,5 durchgeführt werden, doch ergeben sich dann negative Fehler.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Thiosulfat-Bestimmungsmethode beschrieben, bei der die Bestimmung mit Quecksilber(II)-chlorid in einem mit Borat gepufferten Medium von 7,5 p_H mit Hilfe der Dead stop-Indizierung durchgeführt wird. Die Bestimmung kann auch in einem sulfit- und nitrithaltigen Medium vorgenommen werden.

Meinem Mitarbeiter, R. B. Doszpod, sei für die Hilfe, die er bei der Durchführung der Messungen geleistet hat, auf diesem Wege mein Dank ausgesprochen.

Literatur

[1] Bilberg, E.: Norsk Skogind. **12**, 470 (1958). — [2] Feld, W.: Z. angew. Chem. **24**, 90 (1911). — [3] Kurtenacker, A.: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels 1938, S. 114, 123. — [4] Prakke, F., u. E. Stiasny: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 615 (1933). — [5] Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie 1946, S. 505.

Sándor A. Kiss, Kazincbarcika, Borsodi Vegyi Kombinát (Ungarn)

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums

VIII. Azofarbstoffe als Reagentien zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium*

Von

J. Korkisch

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1961)

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendung von drei Azofarbstoffen zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium untersucht. Die Farbstoffe Solochrome Black RN und Solochrome Dark Blue B bilden mit Zirkoniumionen blau gefärbte Komplexverbindungen, die sich zur genauen photometrischen Zirkoniumbestimmung als sehr geeignet erweisen. Der erstgenannte Farbstoff stellt ein weitaus empfindlicheres Zirkoniumreagens dar als der früher

* VII. Mitteilung. Korkisch, J.: diese Z. **178**, 42 (1960).

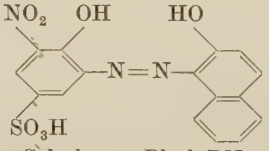
beschriebene Azofarbstoff Solochrome Violet R[8], der auch als Metallindicator zur chelatometrischen Bestimmung von Mikro- und Milligrammmengen Zirkonium verwendet werden kann[4]. Der ebenfalls untersuchte Farbstoff Solochrome Black AS erwies sich als bedeutend unempfindlicher und auch sonst als wesentlich weniger geeignet als obengenannte Farbstoffe. Da diese Azofarbstoffe einerseits nur in Methanol gut, in allen anderen untersuchten Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser, Äthanol, Propanol, Aceton, Dioxan usw., schwer bzw. praktisch unlöslich sind und andererseits die Bildung von intensiv gefärbten Zirkoniumfarbstoffkomplexen nur in salzsauren Lösungen möglich ist, wurden alle Untersuchungen in methanolisch-salzsaurem Medium ausgefärbt. In diesen Medien von relativ hoher Acidität ist der störende Einfluß von Fremdionen weitaus geringer als z.B. in acetatgepufferter Lösung.

Einige Elemente, wie z.B. Titan[3], Eisen(III), Kupfer(II), Molybdän, Vanadium usw., bilden jedoch auch in verhältnismäßig stark salzsaurer Lösung ähnlich wie Zirkonium mit diesen Farbstoffen gefärbte Komplexe. Daher muß das Zirkonium vor seiner spektrophotometrischen Bestimmung von diesen Ionen abgetrennt werden. Zu diesem Zweck eignen sich besonders die früher beschriebenen Ionenaustauschmethoden[1,5–7].

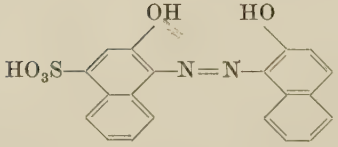
Lösungen, Reagentien und Apparatur

Lösungen. Die benutzten Lösungen (Zirkoniumstandardlösungen[4,8], Aluminiumchloridlösung[2], Thoriumlösung[8], Salzsäurelösungen[8], 1 n salzsaure Lösungen verschiedener Fremdionen[8] usw.) wurden hergestellt wie früher angegeben.

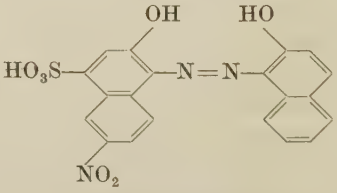
Farbstofflösungen. Es wurden 0,1%ige methanolische Lösungen der gereinigten Farbstoffe (Imperial Chemical Industries Ltd., Hexagon House, Blackley Manchester, England) verwendet. Die Reinigung dieser Azofarbstoffe erfolgte auf die bereits für Solochrome Black RN (Solochromschwarz RN) beschriebene Art[3]. Die drei angewendeten Farbstoffe Solochrome Black RN (C.I. Mordant Black 15; 2-Amino-6-nitro-1-phenol-4-sulfonsäure → 2-Naphthol), Solochrome Dark Blue B (C.I. Mordant Black 17; 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure → 2-Naphthol) und Solochrome Black AS (C.I. Mordant Black 1; 1-Amino-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonsäure → 2-Naphthol) entsprechen den folgenden Formeln:



Solochrome Black RN



Solochrome Dark Blue B



Solochrome Black AS

Die methanolischen Lösungen der Farbstoffe sind einige Wochen haltbar.

Apparatur. Die photometrischen Messungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, unter Anwendung von 1 cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle durchgeführt.

Auswahl der geeigneten Wellenlänge

1 ml einer Zirkoniumchloridlösung, die 50 μg Zirkonium/ml 1 n Salzsäure enthielt, wurde mit 2 ml dest. Wasser und 3 ml der Farbstofflösung versetzt. Hierauf wurde die Lösung mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt und ihre Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen gegen eine Reagensblindlösung gemessen. Bei Anwendung von Solochrome Black RN-Lösung waren Messungen im Bereich von 530—650 nm möglich,

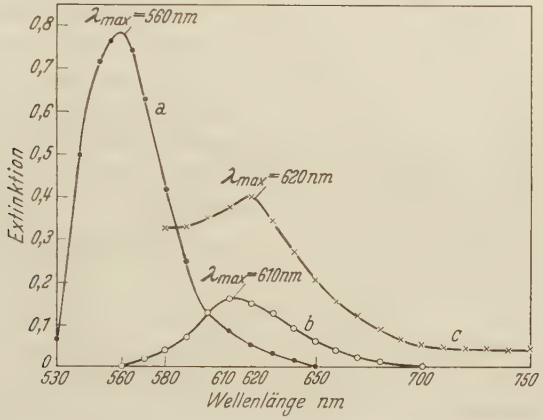


Abb. 1. Absorptionskurven der Komplexe von Zirkonium mit Solochrome Black RN (*a*), Solochrome Black AS (*b*) und Solochrome Dark Blue B (*c*)

das Extinktionsmaximum des Zirkoniumfarbstoffkomplexes liegt in diesem Fall bei 560 nm. Für Solochrome Dark Blue B und Solochrome Black AS erfolgten die Messungen in den Wellenlängenbereichen von 580—750 nm sowie 560—700 nm, wobei Absorptionsmaxima bei 620 bzw. 610 nm ermittelt wurden.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 1 wiedergegeben, aus der eindeutig hervorgeht, daß der Solochromfarbstoff Black RN der weitaus empfindlichste von den drei angewendeten Farbstoffen ist. Alle weiteren Messungen wurden bei den 3 Wellenlängen der maximalen Extinktionen ausgeführt.

Einfluß der Acidität

Für alle drei untersuchten Farbstoffe erwies sich eine 3 ml 1 n Salzsäure/10 ml Meßlösung entsprechende Säurekonzentration als besonders geeignet. Mit steigender Acidität nimmt die Extinktion langsam ab.

Einfluß der Farbstoffkonzentration

50 μg Zirkonium (20 μg bei Anwendung von Solochrome Black RN) wurden in 3 ml 1 n Salzsäure gelöst und mit verschiedenen Volumina der 0,1%igen Farbstofflösungen versetzt. Nach dem Auffüllen mit Methanol auf 10 ml wurden die Extinktionen der Lösungen gegen Reagensblindlösungen bei den oben angegebenen Wellenlängen der Extinktionsmaxima gemessen.

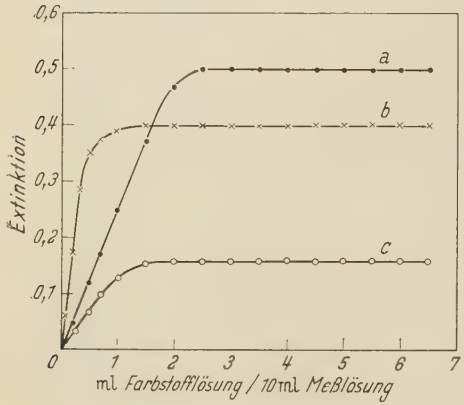


Abb. 2. Einfluß der Farbstoffkonzentration. *a* Solochrome Black RN (560 nm; 20 μg Zr); *b* Solo-chrome Dark Blue B (620 nm; 50 μg Zr); *c* Solochrome Black AS (610 nm; 50 μg Zr)

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 2 wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß die Extinktionen oberhalb 1,5 ml Farbstofflösung/10 ml Meßlösung (bei Solochrome Black RN oberhalb 2,5 ml Farbstofflösung/10 ml Meßlösung) unverändert bleiben. Alle Versuche wurden deshalb mit 3 ml Farbstofflösung/10 ml Meßlösung ausgeführt.

Einfluß der Methanolkonzentration

Bei verschiedenen Methanolkonzentrationen ausgeführte Versuche zeigten, daß die größte Farbintensität mit der größtmöglichen Methanolkonzentration von 7 ml Methanol/10 ml Meßlösung erreicht wird. Bei geringeren Methanolkonzentrationen als 6 ml tritt eine Ausfällung der Farbstoffe ein, so daß Messungen in diesem Bereich unmöglich sind.

Einfluß von Zeit und Temperatur

Die Farbbildungen mit den einzelnen Farbstoffen erfolgen sofort mit voller Intensität, die dann mehr als 24 Std konstant bleibt. Im Temperaturbereich von 15—30° C ändert sich die Extinktion der Lösungen praktisch überhaupt nicht.

Gültigkeit des Beerschen Gesetzes

Die zu messenden Lösungen enthielten: 0—200 μg Zirkonium in jeweils 3 ml 1 n Salzsäure, 3 ml der Farbstofflösung von Solochrome Dark Blue B, Solochrome Black RN oder Solochrome Black AS und den auf 10 ml fehlenden Rest an Methanol. Die Extinktionen der Lösungen wurden bei den Wellenlängen der maximalen Extinktion von 620, 560 bzw. 610 nm gegen die entsprechenden Reagenslösungen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Wie daraus hervorgeht, ist das Beersche Gesetz in den Konzentrationsbereichen von 0—20 μg Zirkonium (Solochrome Black RN), 0—150 μg

Zirkonium (Solochrome Dark Blue B) und 40—80 μg Zirkonium (Solochrome Black AS) erfüllt. Da sich mit Solochrome Black AS nur in einem sehr beschränkten Konzentrationsbereich lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Zirkoniumkonzentration erzielen läßt und da außerdem die Eichkurve eine ungenügende Steilheit aufweist, ist die Anwendung dieses Farbstoffes nicht zu empfehlen.

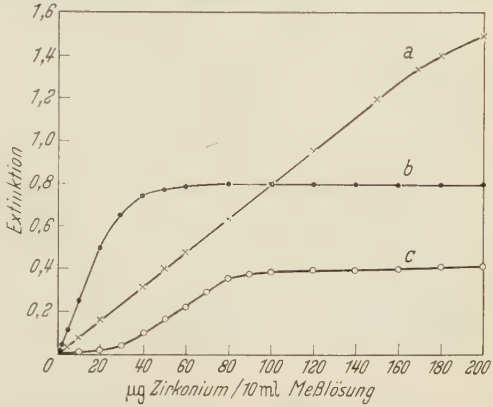


Abb. 3. Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. *a* Solochrome Dark Blue B (620 nm); *b* Solochrome Black RN (560 nm); *c* Solochrome Black AS (610 nm)

Empfindlichkeit und Genauigkeit

Um die Empfindlichkeitsunterschiede der einzelnen mit den drei Farbstoffen entwickelten Methoden deutlicher hervorzuheben, wurden die im Konzentrationsbereich von 0—10 μg Zirkonium/10 ml Meßlösung liegenden Teile der Eichkurven in Abb. 4 in größerem Maßstab gezeichnet. In diese Abbildung wurde auch die früher mit Solochrome Violet[8] erhaltene Eichkurve miteinbezogen.

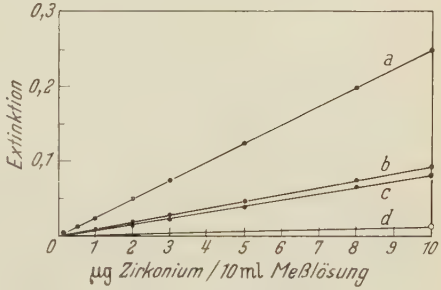


Abb. 4. Eichkurven. *a* Solochrome Black RN (560 nm); *b* Solochrome Dark Blue B (620 nm); *c* Solochrome Violet R (560 nm); *d* Solochrome Black AS (610 nm)

Wie aus der Abbildung hervorgeht, lassen sich noch 0,25 μg Zirkonium/10 ml (Solochrome Black RN), d.i. 0,025 ppm, und 0,5 μg Zirkonium/10 ml (Solochrome Dark Blue B), d.i. 0,05 ppm, bestimmen. Der mittlere prozentuale Fehler beträgt $\pm 5\%$ (Solochrome Black RN) bzw. $+4\%$ (Solochrome Dark Blue B). Sind weniger als 0,25 bzw. 0,5 μg Zirkonium/10 ml Meßlösung vorhanden, so kann der Fehler bis zu $\pm 10\%$ bzw. $\pm 7\%$ betragen.

Einfluß von Fremdionen

Es zeigte sich, daß die Zirkoniumbestimmung mit allen drei Farbstoffen gestört wird durch: Ti^{IV}[3], Fe^{III}, Cu^{II}, Sn^{II}, V^{V}, Mo^{VI}, Nb^{V}, Ta^{V}, Sulfat und Phosphat.

Der störende Einfluß von Eisen und Kupferionen läßt sich durch Zusatz von Ascorbinsäure nicht ausschalten, da das Oxydationsprodukt dieser Säure mit Zirkonium stabile Komplexe bildet und dadurch immer zu wenig Zirkonium gefunden wird. Da Zirkonium von ÄDTA, Weinsäure, Citronensäure und anderen Komplexbildnern ebenfalls stark maskiert wird, scheidet die Anwendung dieser Reagentien zur Maskierung der störenden Fremdionen ebenfalls aus. Es ist vielmehr notwendig, das Zirkonium von den Störionen abzutrennen, wozu die schon früher beschriebene Trennungsmethode mit Hilfe des stark basischen Anionenaustauschers Dowex 1 bzw. Amberlite IRA-400 empfohlen wird[5,6]. Da nach einer derartigen Trennungsoperation das Zirkonium als praktisch vollkommen reines Zirkoniumfluorid anfällt (die Fluoridionen lassen sich durch Zusatz von überschüssigen Aluminium- oder Thoriumionen maskieren), ist eine Störung der hier beschriebenen Methode nicht mehr zu befürchten.

Arbeitsvorschrift

Die zirkoniumhaltige Lösung, z. B. das Eluat nach einer Ionenaustauschoperation, wird in eine Platinschale gebracht und auf dem Wasserbad zur Trockne bzw. in Anwesenheit von Schwefelsäure soweit als möglich eingedampft. Die Schwefelsäure wird dann bei höherer Temperatur vorsichtig abgeraucht. Der Rückstand wird zur Entfernung anwesender organischer Substanzen kurze Zeit geglüht und das gebildete Zirkoniumdioxid durch zweimaliges Eindampfen auf dem Wasserbad mit überschüssiger konz. Flußsäure in das leicht lösliche Zirkoniumfluorid übergeführt. Dieses wird portionenweise mit insgesamt 2 ml 1 n Salzsäure in einen 10 ml-Meßkolben gebracht. Die Schale wird mit 1 ml der Aluminium- oder Thoriumlösung und 3 ml Methanol ausgespült, wobei die Waschlösungen ebenfalls in den 10 ml-Meßkolben gebracht werden. Man setzt dann 3 ml der Farbstofflösung zu (Solochrome Black RN, wenn sehr wenig, oder Solochrome Dark Blue B, wenn mehr Zirkonium zu erwarten ist) und füllt mit Methanol zur Marke auf. Nach gründlichem Durchmischen wird die Extinktion gegen eine Reagensleerlösung bei 560 bzw. 620 nm gemessen und aus den Eichkurven (siehe Abb. 3 oder 4) der Zirkoniumgehalt der Meßlösung ermittelt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei sehr empfindliche und genaue Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammmengen Zirkonium unter Verwendung der Azofarbstoffe Solochrome Black RN und Solochrome Dark Blue B als photometrische Reagentien beschrieben. Diese Farbstoffe bilden in methanolisch-salzsaurem Medium mit Zirkonium intensiv blaugefärbte Komplexe, deren maximale Extinktionen bei 560 bzw. 620 nm liegen. Man kann noch 0,025 ppm (Solochrome Black RN) bzw. 0,05 ppm (Solochrome Dark Blue B) Zirkonium mit relativ hoher Genauigkeit bestimmen.

Literatur

[1] Korkisch, J.: diese Z. **176**, 403 (1960). — [2] Korkisch, J.: diese Z. **178**, 39 (1960). — [3] Korkisch, J.: diese Z. **182**, 92 (1961). — [4] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **165**, 6 (1959). — [5] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 81 (1959). — [6] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 170 (1959). — [7] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 181 (1959). — [8] Korkisch, J., u. M. Osman: diese Z. **171**, 107 (1959/60).

Dr. J. Korkisch, Analytisches Institut der Universität, Wien IX., Währinger Str. 38

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Photometrische Bestimmung mittlerer Kobaltgehalte mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure

Von

Heinrich Hartkamp

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Februar 1961)

Kobalt(II)-ionen lassen sich in schwefelsauren oder salpetersauren Lösungen in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Kaliumbromat leicht oxydieren. Die Oxydation geht in der Wärme rasch und reproduzierbar vonstatten. Dabei entsteht eine rote Komplexverbindung des dreiwertigen Kobalts, deren Absorptionsspektrum in der Abb. 1 dargestellt ist.

Diese Reaktion läßt sich wegen der verhältnismäßig hohen Selektivität der Extinktionsmessung im Maximum der Absorption (λ_{max} = 514 nm) und wegen der mittleren Empfindlichkeit ($\varepsilon_{514} = 672$ [l/Mol · cm)] zur photometrischen Bestimmung von Kobaltgehalten zwischen 2 und 100 μg Co/ml ausnutzen.

Die bei der Reaktion entstehende rote, lösliche Verbindung enthält nach Ausweis des Jobschen Verfahrens der kontinuierlichen Variation (Abb. 2) Kobalt und Pyridin-2,6-dicarbonsäure im molaren Verhältnis 1 : 2.

Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Bestimmung der Chelatzusammensetzung aus dem Steigungsverhältnis („slope ratio"-Verfahren) der mit Kobaltüberschuß und steigender Reagenskonzentration bzw. mit Reagensüberschuß und steigender Kobaltkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen gewonnenen Extinktionsmeßreihen, die in der Abb. 3 dargestellt sind.

Die Steigungsmaße der experimentell gefundenen Geraden stehen im Verhältnis 1 : 1,98.

Aus genügend konzentrierten Lösungen von Kobalt(II)-nitrat und Pyridin-2,6-dicarbonsäure läßt sich bei Anwesenheit ausreichender Mengen von Ammoniumionen durch Oxydation mit Ammoniumperoxydisulfat in der Hitze eine dunkelrote, in schönen, tetragonalen Bipyramiden kristallisierende Verbindung abscheiden, die auf Grund ihrer Analyse

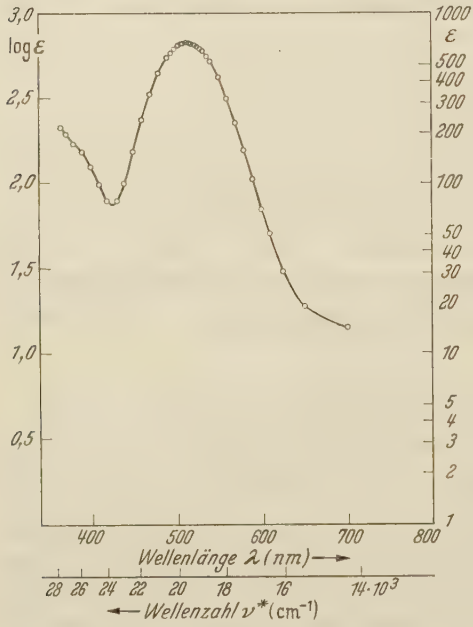


Abb. 1

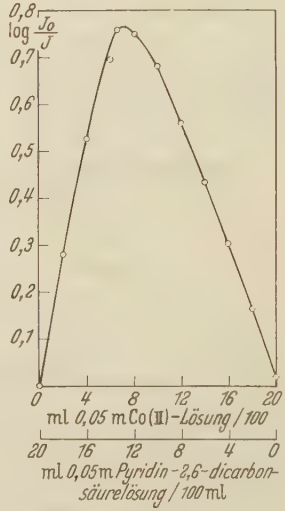


Abb. 2

Abb. 1. Lichtabsorption des Bis-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-kobalt(III)-chelates in 0,05 n schwefelsaurer Lösung. Unicam SP 600; $d = 2{,}000$; $C_{Co} = 25{,}0\ \mu g/ml = 4{,}24 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $\lambda_{max} = 514$ nm; $\varepsilon_{514} = 672$ (l/Mol · cm)

Abb. 2. Jobsche Variationsreihe zur Ermittlung der Zusammensetzung des Kobalt(III)-chelates mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. 0,3 n schwefelsaure Lösungen; 7 mg $KBrO_3$/ml; Photometer Elko II (Zeiss); Glühlampe; Filter S 53 E; $d = 0{,}502$ cm; Messung gegen Wasser

als Ammoniumsalz der einbasischen [Bis-(pyridin-2,6-dicarb-oxylato)-kobalt(III)-säure anzusprechen ist (gefundene Werte: 4,42% NH_4^+; 14,20% Co; 80% $C_5H_3N(COO)_2$; theoretische Werte: 4,43% NH_4^+; 14,47% Co; 81,1% $C_5H_3N(COO)_2$]. Verwendet man zur Oxydation des Kobalts eine wäßrige Lösung von freier Bromsäure [aus $Ba(BrO_3)_2$ und H_2SO_4], so erhält man die in Wasser sehr leicht lösliche freie Komplexsäure. Die Oxydation schwefelsaurer Kobaltlösungen mit Kaliumbromat führt zu einem Mischkristall aus dem Kaliumsalz und der freien Säure. Dieses Produkt und auch die freie Säure kristallisieren, soweit das durch bloße visuelle Betrachtung festzustellen ist, isotyp mit dem Ammoniumsalz.

Mit den beschriebenen Befunden ist das angegebene schematische Strukturbild des anionischen Kobalt(III)-chelates mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure wohl ausreichend gesichert (Abb. 4).

Der stöchiometrische Verlauf der unter den Verfahrensbedingungen zwischen Kobalt(II)-ionen und Bromationen bzw. Bromsäure ablaufenden Redox-Reaktion ist noch nicht völlig geklärt. Es wurde erwartet, daß das Bromat bei dieser Reaktion zum Bromid reduziert werden würde. Das dieser Erwartung entsprechende, stöchiometrische Verhältnis von $Co^{2+} : BrO_3^- = 6:1$ konnte aber in keinem Falle bestätigt werden. Vielmehr führte die Prüfung der Redoxreaktion mit Hilfe des Jobschen Verfahrens der kontinuierlichen Variation zu der Vermutung, daß als Reduktionsprodukt bromige Säure bzw. Bromitionen auftreten. Die wiederholt gemessene Job-Reihe zeigt nämlich ein scharf ausgeprägtes Maximum der Extinktionsmeßwerte bei einem Konzentrationsverhältnis von $Co^{2+} : BrO_3^- = (2—2{,}5) : 1$. Bei dieser Beurteilung dieses ungewöhnlichen Wertes, zu dessen Prüfung noch andere Methoden herangezogen werden sollen, ist zu berücksichtigen, daß neben der Oxydation des Kobalts ein Teil der Bromsäure spontan zerfällt. Dieser Zerfall wird sich um so stärker bemerkbar machen, je langsamer man die Reaktionslösungen auf die für die Oxydation notwendige Temperatur bringt. Tatsächlich erreichen sehr langsam, etwa innerhalb 1 Std, bis zum Sieden erhitzte Reaktionslösungen nicht den durch die Eichkurve vorgeschriebenen Wert der Extinktion. Das gleiche gilt für Lösungen, die man bei Zimmertemperatur reagieren läßt. Bei raschem Aufheizen beobachtet

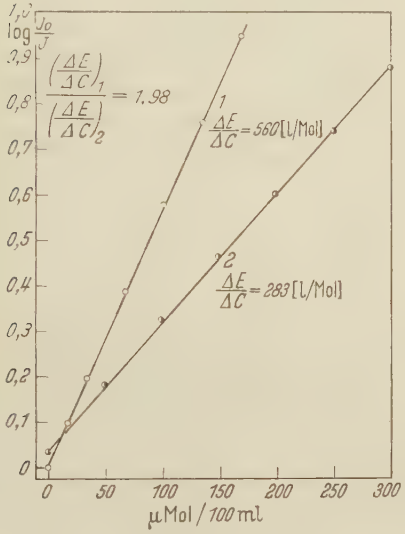


Abb. 3

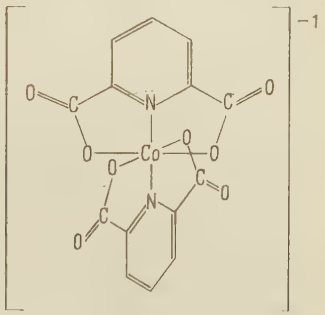


Abb. 4

Abb. 3. Kobaltchelat mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure in schwefelsaurer Lösung. Bestimmung der Chelatzusammensetzung aus dem Steigerungsverhältnis („slope ratio"). Photometer Elko II (Zeiss); Filter S 53 E; d = 1,005 cm; Messung gegen Wasser. *1* Meßreihe mit überschüssiger Pyridin-2,6-dicarbonsäure; 250 mg/100 ml ≈ 1500 µMol/100 ml; Kobaltkonzentration von 0—170 µMol/100 ml ansteigend. *2* Meßreihe mit überschüssigem Kobalt; 50 mg/100 ml ≈ 850 µMol/100 ml; Pyridin-2,6-dicarbonsäurekonzentration von 0—300 µMol/100 ml ansteigend

Abb. 4. Strukturbild des Bis-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-kobalt(III)-chelates

man zunächst auch keine merkliche Reaktion; sobald aber der Reaktionsansatz eine Temperatur von etwa 50° C erreicht hat, steigen die gemessenen Extinktionen sprunghaft an. Bei weiterem Temperaturanstieg knickt die Kurve der Extinktionsmeßwerte zu einem wesentlich flacheren

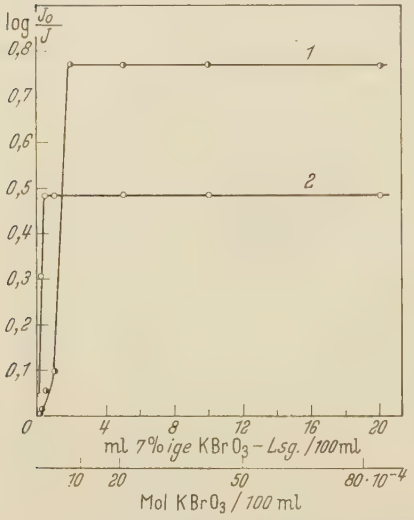


Abb. 5

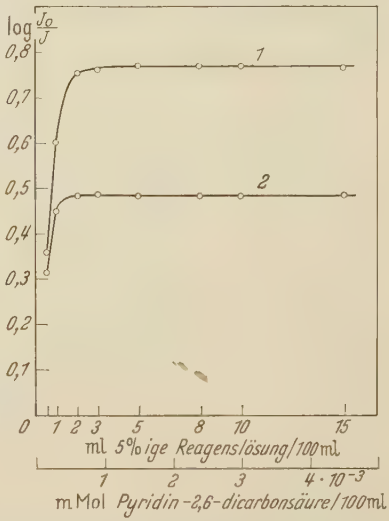


Abb. 6

Abb. 5. Einfluß der Kaliumbromatkonzentration auf die Extinktionsmeßwerte bei der Kobaltbestimmung mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Photometer Elko II (Zeiss); Glühlampe; Filter S 53 E; d = 1,005 cm; Messung gegen Wasser. *1*: 80 μg Co/ml = $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ Mol Co/100 ml. *2*: 50 μg Co/ml = $0{,}85 \cdot 10^{-4}$ Mol Co/100 ml

Abb. 6. Einfluß der Reagenskonzentration auf die Extinktionsmeßwerte bei der Kobaltbestimmung mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Photometer Elko II (Zeiss), Filter S 53 E; d = 1,005 cm; Messung gegen Wasser; in 100 ml: 15 ml 2n Schwefelsäure, 10 ml $KBrO_3$-Lösung (70 mg/ml). *1*: 8,00 mg Co/100 ml = 0,136 mMol Co/100 ml; theoret. Reagensmenge: 0,272 mMol. *2*: 5,00 mg Co/100 ml = 0,085 mMol Co/100 ml; theoret. Reagensmenge: 0,170 mMol

Verlauf ab; gleichzeitig macht sich der Geruch nach freiem Brom bemerkbar. In keinem Falle haben sich Anzeichen für eine Bromierung der Pyridin-2,6-dicarbonsäure ergeben.

Im Sinne der vorhin geäußerten Vermutung verläuft die Oxydation der Kobalt(II)-ionen mit Kaliumbromat praktisch stöchiometrisch, solange keine anderen oxydablen Substanzen vorhanden sind (Abb. 5). Gewöhnlich treten aber Nebenreaktionen auf, die zu Bromatverlusten führen, z. B. der spontane Zerfall der Bromsäure oder die Reaktion der Bromationen mit Bromiden und mit Chloriden. Deshalb verwendet man zweckmäßig einen Überschuß von Kaliumbromat; die Extinktionsmeßwerte werden dadurch nicht beeinflußt.

Zur quantitativen Überführung der vorgelegten Kobaltmenge in das Bis-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-kobalt(III)-chelat ist ein gewisser, aber

nicht sehr großer Überschuß des Reagenses notwendig. Man erkennt dies an dem in der Abb. 6 dargestellten Verlauf der Extinktionsmeßwerte, die zu Lösungen mit konstanten Kobaltgehalten und wachsenden Reagenszusätzen gehören. Bei der praktischen Anwendung des Verfahrens gibt man zweckmäßig einen größeren Reagensüberschuß zu, weil die Ionen einiger anderer Metalle unter den Reaktionsbedingungen des Kobalts ebenfalls Chelate bilden.

Diese Metallchelate sind durchweg ziemlich leicht in Wasser löslich; die meisten sind farblos oder nur schwach farbig, darunter auch das Eisen(III)-chelat. Die überschüssige Pyridin-2,6-dicarbonsäure wirkt in diesem Falle zugleich als Maskierungsreagens, welches eine Störung der optischen Messung durch die Eigenfarbe gewöhnlicher Eisen(III)-salzlösungen verhindert.

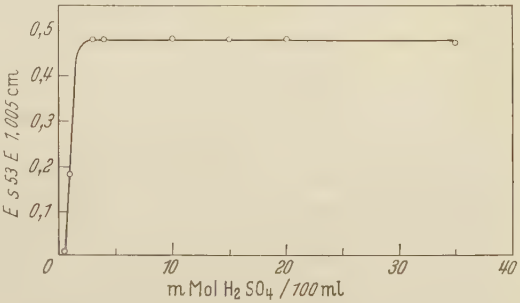


Abb. 7. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Extinktionsmeßwerte bei der Kobaltbestimmung mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Photometer Elko II (Zeiss); Glühlampe; Filter S 53 E; d = 1,005 cm; Messung gegen Wasser; C_{Co} = 50 µg/ml

Das Kobalt(III)-chelat bildet sich nur in mineralsauren Lösungen (Abb. 7). Vermutlich reicht in schwächer sauren Lösungen das Oxydationspotential der Bromationen nicht zur Oxydation des zweiwertigen Kobalts aus. Salzsaure Lösungen sind wegen der Umsetzung des Bromats mit Chlorid zu freiem Brom und Chlor zu vermeiden; in schwefelsauren und salpetersauren Lösungen läuft die Reaktion ungestört ab. Kleine Chloridgehalte in den Probenlösungen stören nicht.

In der Kälte bildet sich das Chelat nur langsam. Die als Dinatriumsalz zugesetzte Pyridin-2,6-dicarbonsäure kristallisiert aus kalten, mineralsauren Lösungen zum größten Teil in langen, glänzenden Nadeln als freie Säure aus. Erhitzt man jedoch die Reaktionslösungen zum Sieden, so setzt sich das Kobalt innerhalb kurzer Zeit quantitativ zum Chelat um; die Meßwerte werden, wie die Meßreihe in Tab. 1 zeigt, durch weiteres Erhitzen der Probenlösungen nicht mehr verändert. Beim Erhitzen der Lösungen geht das anfangs ausgefallene Reagens wieder in Lösung; beim nachfolgenden Abkühlen und Auffüllen der Meßlösungen kristallisiert es nicht wieder aus. In einzelnen Fällen schieden die Probenlösungen, sofern sie größere Reagensmengen enthielten, nach vielen Stunden erneut kristallisierte Pyridin-2,6-dicarbonsäure aus. Diese Säure neigt anscheinend zur Bildung schwach übersättigter Lösungen. In kaltem Wasser lösen sich etwa 0,02—0,03 Mol/l.

Das einmal gebildete Chelat ist sehr beständig; die Extinktionsmeßwerte sind innerhalb weiter Grenzen von der Acidität der Meßlösungen unabhängig. Erst bei pH-Werten oberhalb des Neutralpunktes sinken sie deutlich ab (Abb. 8).

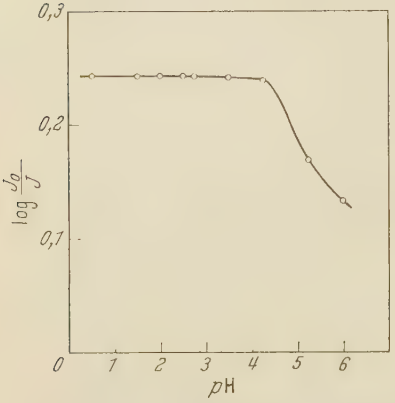


Abb. 8. pH-Abhängigkeit der Extinktionsmeßwerte beim Kobalt(III)-chelat mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Photometer Elko II (Zeiss); Glühlampe; Filter S 53 E; $d = 1{,}005$ cm; Messung gegen Wasser; 25 µg Co/ml, 1,25 mg Reagens/ml

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Meßwerte von der Erhitzungsdauer der Probenlösungen.* Arbeitsbedingungen wie in der Arbeitsvorschrift; 50,0 µg Co/ml; $d = 1{,}005$ cm

Erhitzungsdauer min	*E* Filter S 53 E	*D* %
0,5	0,426	37,43
5	0,480	33,11
15	0,480	33,19
30	0,480	33,19

Reduktionsmittel wirken unterschiedlich und nur in ziemlich hohen Konzentrationen auf das Chelat ein. Hydroxylammoniumchlorid reduziert

Tabelle 2. *Der Einfluß von Reduktionsmitteln auf die Extinktionsmeßwerte beim Kobalt(III)-chelat mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure und ihre Störung durch Mangan* Arbeitsbedingungen wie in der Arbeitsvorschrift. Die Reduktionsmittel wurden den Lösungen nach dem Abkühlen zugesetzt. Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E, $d = 1{,}005$ cm, Messung gegen Wasser

Kobaltkonzentration µg/ml	Mangankonzentration µg/ml	Zugesetztes Reduktionsmittel: Art	Zugesetztes Reduktionsmittel: Konzentration mg/ml	Extinktion Filter S 53 E 1 cm
25	—	—	—	0,242
25		Thioglykolsäure	1	0,241
25	—	Zinn(II)-chlorid	0,5	0,244
25	—	Hydroxylammoniumchlorid	5	0,020
50	—	—	—	0,478
80	—	—	—	0,748
—	25	—	—	0,147
—	25	Thioglykolsäure	1	0,001
—	25	Zinn(II)-chlorid	0,5	0,127
50	20	—	—	0,574
50	20	Thioglykolsäure	1	0,476
50	50	—	—	0,740
50	50	Thioglykolsäure	1	0,485
50	80	—	—	0,895
50	80	Thioglykolsäure	1	0,480
—	80	—	—	0,425
80	80	Thioglykolsäure	1	0,750

das Kobalt sehr rasch, Ascorbinsäure reduziert nur langsam, Zinn(II)-chlorid und Thioglykolsäure bleiben, in mäßigen Konzentrationen angewendet, gegenüber den bromathaltigen Reaktionslösungen ganz wirkungslos. Diese ziemlich große Beständigkeit des Kobalt(III)-chelates gegenüber Reduktionsmitteln kann man bei der Bestimmung des Kobalts neben Mangan ausnutzen. Das Mangan reagiert unter den gleichen Bedingungen wie das Kobalt mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure und Kaliumbromat zu einem Mangan(III)-chelat, dessen Lösungen ebenfalls rot sind. Dieses Manganchelat ist etwas reduktionsempfindlicher als die entsprechende Kobaltverbindung; von Zinn(II)-chlorid wird es langsam zerlegt, Thioglykolsäure reduziert das Mangan sehr rasch zu Mangan(II)-ionen, deren farblose Lösungen die Kobaltbestimmung nicht stören. In Tab. 2 ist der Einfluß von Reduktionsmitteln auf die Extinktionsmeßwerte von Lösungen der Kobalt(III)- und Mangan(III)-chelate dargestellt.

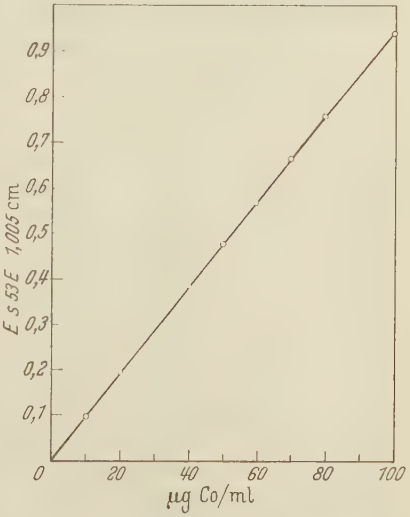


Abb. 9. Eichkurve zur photometrischen Bestimmung des Kobalts mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Photometer Elko II (Zeiss); Glühlampe; Filter S 53 E; d = 1,005 cm; Messung gegen Wasser

Tabelle 3. *Statistik der Eichkurve*
Arbeitsbedingungen wie in der Arbeitsvorschrift, Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E, d = 1,005 cm, Messung gegen Wasser

C_{Co} µg/ml	Anzahl der Messungen N	Mittelwert der Extinktion E_N	Standardabweichung S_N	Varianz $V_N = \frac{S_N}{E_N} \cdot 100$ %
10,0	10	$0{,}098_4$	0,0004	0,40
20,0	10	$0{,}195_2$	0,0010	0,51
50,0	10	$0{,}477_4$	0,0020	0,43
70,0	10	$0{,}665_4$	0,0033	0,49
100,0	10	$0{,}940_3$	0,0040	0,43

Die an reinen Kobaltlösungen gemessenen Extinktionen folgen bei Kobaltkonzentrationen von 10—100 µg Co/ml mit aller Strenge dem Beerschen Gesetz. Dies zeigt die Eichkurve in der Abb. 9.

Die Meßwerte sind gut reproduzierbar. Die statistischen Kenngrößen des Meßverfahrens sind in der nachstehenden Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 4. Der *Einfluß von Fremdionen auf die photometrische Kobaltbestimmung mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure*

Arbeitsbedingungen wie in der Arbeitsvorschrift. Photometer Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E, d = 1,005 cm, Messung gegen Wasser. a) die Lösung wurde mit 10 ml 5%iger Reagenslösung versetzt; b) die Meßlösung wurde vor der Messung filtriert. Vorgelegte Kobaltkonzentration 5,00 mg/100 ml = 50 µg/ml

Art	Fremdionenzusatz Konzentration µg/ml	zugesetzt als	gefundene Kobaltkonzentration µg/ml
Mg	200,0	$MgCl_2$	50,0; 50,0; 50,0
Mg	500,0	$MgCl_2$	50,0; 50,2; 50,1
Ca	200,0	$CaCl_2$	49,7; 50,0; 50,2
Ca	500,0	$CaCl_2$	49,9; 49,9; 49,7
Sr	200,0	$SrCl_2$	49,6; 49,5; 49,7
Sr	500,0	$SrCl_2$	49,5; 49,7; 49,7
Ba b)	200,0	$BaCl_2$	49,5; 49,6; 49,5
Ba	500,0	$BaCl_2$	49,6; 49,6; 49,6; 50,1; 50,1
B	5700,0	$Na_2B_4O_7$	49,9; 49,9; 49,9
Al	200,0	$AlCl_3$	49,8; 49,9; 50,3
Al	500,0	$AlCl_3$	49,8; 49,6; 50,1
Cu b)	200,0	$CuCl_2$	42,0
Cu a)	200,0	$CuCl_2$	49,6; 48,8; 48,0
Cu a)	100,0	$CuCl_2$	50,3; 50,1; 50,5
Cd	200,0	$CdCl_2$	49,8; 49,8; 49,8
Cd	500,0	$CdCl_2$	49,9; 50,0; 50,0
Hg	200,0	$Hg(NO_3)_2$	49,9; 50,0; 50,2
Hg	500,0	$Hg(NO_3)_2$	50,2; 50,0; 50,2
Ga	200,0	$Ga_2(SO_4)_3$	50,2; 50,2; 50,1
In	200,0	$In_2(SO_4)_3$	49,8; 49,7; 49,8
In	500,0	$In_2(SO_4)_3$	49,7; 50,0; 50,0
Pb b)	200,0	$Pb(NO_3)_2$	50,0; 50,0; 50,0
Pb b)	500,0	$Pb(NO_3)_2$	49,9; 49,6; 50,0
As	200,0	Na_3AsO_3	49,9; 49,9; 49,8
As	500,0	Na_3AsO_3	50,0; 49,7; 49,9
Sb	200,0	$HSbCl_6$	49,9; 49,4; 50,0
Sb	500,0	$HSbCl_6$	37,2
Sb	500,0	$HSbCl_6$	39,1; 34,6
Sb	100,0	$HSbCl_6$	50,3; 50,2; 50,2
Bi b)	200,0	$Bi(NO_3)_3$	49,7; 49,6; 49,6
Bi b)	500,0	$Bi(NO_3)_3$	49,6
Bi a) b)	500,0		50,5; 50,3; 50,2
Te	200,0	H_2TeO_3	49,9; 49,9; 49,8
Te	500,0		50,0; 50,0; 50,0
Ti	20,0	$Ti(SO_4)_2$	50,0; 49,9; 50,1
Zr	182,0	$ZrO(NO_3)_2$	49,9; 49,8; 49,7
Zr	457,0	$ZrO(NO_3)_2$	35,14
Zr a)	457,0	$ZrO(NO_3)_2$	49,7; 49,7; 49,7
Zn	131,0	$ZnSO_4$	49,6; 49,4; 49,5
Zn	327,0	$ZnSO_4$	50,0; 50,0; 50,0
V	200,0	NH_4VO_3	50,0; 49,7; 49,8
V	500,0	NH_4VO_3	49,9; 49,9; 49,8
Mo	200,0	$NaMoO_4$	50,0; 49,9; 50,1

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Art	Fremdionenzusatz Konzentration µg/ml	zugesetzt als	gefundene Kobaltkonzentration µg/ml
Mo	400,0	$NaMoO_4$	47,6; 47,5; 46,9
Mo a)	400,0	$NaMoO_4$	51,2; 51,1; 51,7
W b)	200,0	Na_2WO_4	49,6
Ce	200,0	$Ce(SO_4)_2$	50,0; 50,2; 50,2
Ce	500,0	$Ce(SO_4)_2$	49,8; 49,7; 49,9
Th	200,0	$Th(NO_3)_4$	50,0; 50,5; 50,3
Th	500,0	$Th(NO_3)_4$	49,7; 50,2; 49,2; 50,2
Fe	50,0	$FeCl_3$	50,3; 50,2; 50,1
Fe	200,0	$FeCl_3$	50,0; 49,9; 49,9
Fe	150,0	$FeCl_3$	50,3; 50,0
Fe a)	500,0	$FeCl_3$	50,2; 50,5; 50,5
Cr	85,0	$K_2Cr_2O_7$	51,4; 51,7; 51,7
Cr	34,0	$K_2Cr_2O_7$	50,2; 50,2; 50,2
Cr	20,0	$Cr_2(SO_4)_3$	50,3; 50,5; 50,3
Cr	50,0	$Cr_2(SO_4)_3$	52,1; 52,6; 52,9
Cr	50,0	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	50,1; 50,0; 50,0
Cr	200,0	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	50,8; 50,6; 50,6
Ni	200,0	$NiCl_2$	51,0; 51,1; 51,1
Ag	200,0	$AgNO_3$	49,1; 45,6; 50,6
Ag a)	200,0	$AgNO_3$	49,7; 49,5; 49,7
Ag a)	500,0	$AgNO_3$	49,4; 49,7; 49,7
Natrium-citrat	5 000,0		49,7; 49,9; 49,7
Kalium-natrium-tartrat	15 000,0		50,0; 50,0; 50,6
Sn	209 0	$SnCl_2$	49,9; 49,8; 49,7
Sn	1 045,0	$SnCl_2$	50,0; 49,9; 50,0

Die photometrische Bestimmung des Kobalts als Bis-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-kobalt(III)-chelat wird durch die Mehrzahl der üblichen Kationen und Anionen nicht gestört, auch wenn deren Konzentrationen wesentlich größer sind als die des Kobalts. Dies zeigen die in der Tab. 4 zusammengestellten Zahlenwerte. Diese Werte entstammen Einzelmessungen.

In den meisten Fällen liegen die gefundenen Abweichungen der Analysenwerte vom Sollwert innerhalb der Streuung des Meßverfahrens. In einigen Fällen wird von den zugesetzten Ionen Reagens verbraucht, so daß die Kobaltmeßwerte systematisch zu niedrig gefunden werden, so etwa in Gegenwart größerer Mengen Kupfer, Zirkonium oder Molybdän. Solche Fehler lassen sich durch Erhöhung des Reagenszusatzes vermeiden.

Arbeitsvorschrift

Die Probenlösung mit einem Kobaltgehalt von 0,2—10 mg Co, die nur geringe Mengen von Chloridionen enthalten darf, wird in einem 100 ml-Meßkolben aus Jenaer Glas oder Pyrex-Glas mit 5 ml einer 5%igen, mit Natriumhydroxyd genau

neutralisierten Lösung von Pyridin-2,6-dicarbonsäure* versetzt, mit 2 n Schwefelsäure etwa 0,5 n sauer gemacht und nach Zugabe von 10 ml einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbromat auf dem Sandbad oder auf einer Heizplatte zum Sieden erhitzt. Man läßt die Lösung einige Minuten sieden. Sofern dabei elementares Brom frei wird, setzt man das Erhitzen bis zum Verschwinden der Bromdämpfe fort. Dann kühlt man die Lösung ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und photometriert im Bereich des Absorptionsmaximums. Schwerlösliche Niederschläge (Bariumsulfat, Bleisulfat) werden vor der Messung über ein trockenes Filter abfiltriert.

Schlußbemerkungen

Bei der präparativen Darstellung des Bis-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-kobalt(III)-chelates kann man zur Oxydation des Kobalts Ammoniumperoxydisulfat verwenden. Bei verhältnismäßig kleinen Kobaltkonzentrationen, wie sie in den Analysenlösungen vorliegen, reagiert dieses Oxydationsmittel nur langsam. Oxydiert man ammoniakalische Kobalt(II)-salzlösungen in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Wasserstoffperoxyd, so entsteht zunächst eine blaue Verbindung, deren Zusammensetzung noch nicht geklärt ist. Diese Verbindung geht beim Ansäuern ihrer Lösungen mit Mineralsäuren größtenteils in ein violettes Kobalt(III)-chelat über, das Kobalt und Pyridin-2,6-dicarbonsäure im molaren Verhältnis 1:1 enthält. Die maximale Absorption dieser Verbindung wird bei längeren Wellen gemessen als die des Bis-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-kobalt(III)-chelates, nämlich bei 548 nm. Die zugehörige Molarextinktion ist mit $\varepsilon_{548} = 227$ [l/Mol · cm] wesentlich niedriger als die des 1:2-Chelates. Die Lichtabsorption des 1:1-Chelates läßt sich ebenfalls zur photometrischen Kobaltbestimmung heranziehen, jedoch läßt die Reproduzierbarkeit der Messungen noch zu wünschen übrig, weil gelegentlich, besonders bei größeren Kobaltkonzentrationen in einer Nebenreaktion kleine Mengen des 1:2-Chelates gebildet werden. Aus diesem Grunde ist auch die präparative Reindarstellung des 1:1-Chelates bisher noch nicht gelungen. Die oben geschilderten Reaktionen des Kobalts bei Oxydation seiner ammoniakalischen Lösungen in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure gleichen in vieler Hinsicht den unter anderem von Schwarzenbach[2] beobachteten Umsetzungen des Kobalts mit Äthylendiamintetraessigsäure und Wasserstoffperoxyd. Auch hier entsteht intermediär ein blaues Chelat, das sich beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösungen in eine rotviolette Verbindung umwandelt ($\lambda_{max} = 545$ nm; $\varepsilon_{545} = 285$ l/Mol · cm). Přibil u. Malik[1] haben diese Reaktion zur photometrischen Kobaltbestimmung ausgenutzt. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure ist empfindlicher und genauer als die photometrische Bestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure, deren relativer Fehler von den Autoren mit 2% angegeben wird. Von komplexometrischen

* Hersteller: Chemische Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen/Rhein.

Titrationen unterscheidet sich das vorgeschlagene Verfahren vorteilhaft durch seine Unempfindlichkeit gegenüber Fremdionen, von gravimetrischen Methoden durch seine größere Arbeitsgeschwindigkeit.

Zusammenfassung

Mittlere Kobaltmengen von 0,2—10 mg lassen sich in einfacher Weise photometrisch bestimmen, indem man das in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung vorliegende Kobalt in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Kaliumbromat oxydiert und so in das rotviolette, lösliche anionische Bis-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-kobalt(III)-chelat überführt, dessen Lichtabsorption im Bereich des Absorptionsmaximums bei 514 nm gemessen wird. Die meisten Fremdkationen und -anionen stören die Bestimmung nicht, auch wenn sie im Überschuß anwesend sind.

Literatur

[1] PŘIBIL, R., u. J. MALÍK: Chem. Listy **45**, 237 (1951); vgl. diese Z. **137**, 295 (1952/53). — [2] SCHWARZENBACH, G.: Helv. chim. Acta **32**, 839 (1949).

Dr. HEINRICH HARTKAMP, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

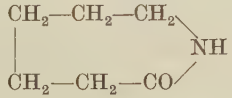
Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Medizinischen Akademie in Białystok Polen

Eine neue Methode zum Nachweis von ε-Caprolactam

Von
KAZIMIERZ CZEREPKO

(Eingegangen am 10. März 1961)

Bei der Suche nach geeigneten Nachweisreaktionen auf Caprolactam(I)



(I)

wurde festgestellt, daß man zur Identifizierung dieser Verbindung mit gutem Erfolg m-Dinitrobenzol (m-DNB) anwenden kann. In alkoholischen Lösungen tritt mit m-DNB und Kalilauge eine rosaviolette Färbung auf, die nach einiger Zeit in Gelbbraun übergeht.

Das Absorptionsmaximum der Lösung liegt 5 min nach Reagenszugabe bei 530 nm, nach 30 min verschiebt sich das Maximum in den Bereich um 420 nm.

Man kann annehmen, daß der Reaktionsmechanismus dem der bekannten Zimmermann-Reaktion[1] ähnelt. In stark alkalischem Medium findet eine Kondensation zwischen Caprolactam und m-Dinitrobenzol statt.

Ausführung der Probe. 50—100 mg der krist. Caprolactamprobe werden in einem Reagensglas in 0,5 ml Methanol oder Äthanol gelöst, dann gibt man 0,5 ml 2%ige methanolische oder äthanolische Lösung von m-DNB und anschließend 0,2—0,5 ml wäßrige 5 n Kalilauge zu. Es entwickelt sich sofort eine rosaviolette Färbung, deren Intensität und Farbton sich nach einiger Zeit ändern. Der Farbkomplex ist lichtempfindlich. Die Reaktion ist außerdem von der Konzentration des m-Dinitrobenzols und vom Lösungsmittel abhängig.

Man kann die Probe auch so ausführen, daß man das krist. Caprolactam direkt in 0,5 ml 2%iger methanolischer oder äthanolischer Lösung von m-DNB löst und dann 0,2 ml 5 n wäßrige Kalilauge zufügt. Auf diese Weise ergibt sich eine höhere Farbintensität (Empfindlichkeit etwa 10 -20 mg Caprolactam in der Probe).

Bei kleinen Mengen Caprolactam wird gleichzeitig eine Blindprobe ausgeführt, um die Eigenfarbe der Reagentien auszuschalten.

In Gang befindliche Untersuchungen haben gezeigt, daß die Methode auch zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung von Caprolactam dienen kann. Einzelheiten darüber sollen nach Abschluß der Versuche veröffentlicht werden.

Zusammenfassung

Zur Identifizierung des Caprolactams wurde die alkoholische Lösung von m-Dinitrobenzol angewandt, die mit konz. Kalilauge und Caprolactam eine rosaviolette Färbung gibt.

Literatur

[1] Zimmermann, W.: Chemische Bestimmungsmethoden von Steroidhormonen in Körperflüssigkeiten, Springer Verlag, Berlin 1955.

Kazimierz Czerepko,
Białystok, ul. Kilińskiego 1, Polen (Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej)

Aus dem Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Prag
Direktor: Prof. Dr. J. Teisinger

Bestimmung von Cer in biologischem Material

Von
V. Fišerová-Bergerová

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 18. Februar 1961)

Die Ablagerung und Ausscheidung von Metallen aus dem Organismus steht mit Rücksicht auf ihre Toxicität im Vordergrund des Interesses. Manchen Metallen, zu denen wir auch das Cer zählen, wird in der letzten

Zeit auch wegen der Strahlungswirkungen ihrer Radioisotopen wachsende Aufmerksamkeit geschenkt. Für die Bestimmung kleiner Mengen des nicht aktiven Cers in biologischem Material wurde bisher kein passendes Verfahren beschrieben. Durch Anwendung der polarographischen Methode nach Doležal und Novák[1] nach der Mineralisierung der Probe auf trockenem Wege haben wir eine Methode entwickelt, die zur Verfolgung der Verteilung von Cer bei Ratten verwendet werden konnte.

Experimenteller Teil

Chemikalien: Kristallisiertes Kaliumsulfat; 33%ige Salpetersäure; 3 m Kaliumcarbonatlösung; gesättigte Lösung von Kaliumnatriumtartrat, verdünnt im Verhältnis 1:1 (etwa 20%). Die *Grundlösung des Cersalzes* bereiteten wir aus Ammoniumcer(IV)-nitrat durch Reduktion mit Wasserstoffperoxyd in 0,1 n schwefelsaurer Lösung. Die Lösung wurde auf etwa 0,01 m verdünnt und nach Simon u. Zýka[3] durch Titration mit Hydrochinon standardisiert. Alle verwendeten Chemikalien waren von p.a.-Qualität.

Methodik. Die zu untersuchenden Organe werden oberflächlich mit Filterpapier getrocknet und dann gewogen (Organgewicht). Hierauf werden sie bei 105°C innerhalb von etwa 20 Std zu konstantem Gewicht gebracht (Trockenrückstandgewicht). Von dem in einer elektrischen Mühle („MEZ" Náchod) gemahlenen Trockenrückstand werden etwa 0,5 g (genau gewogen) in einem Porzellantiegel mit 0,1 g K_2SO_4 gemischt, damit das Cer nach der Verbrennung nicht an den Wänden des Tiegels haftet und so leichter in Lösung gebracht werden kann. Man glüht 3 Std lang in einem kleinen Muffelofen bei 800—900°C, löst den weißen Staub in 1 ml 33%iger Salpetersäure (über Nacht stehen lassen) und verfährt dann weiter nach Doležal u. Novák[1]. Dazu gibt man 2 ml Kaliumnatriumtartratlösung und unmittelbar vor dem Polarographieren noch 7 ml 3 m K_2CO_3-Lösung zu, beseitigt den Sauerstoff durch Stickstoff und nimmt die polarographische Kurve auf, bei anodisch-kathodischer Polarisation von der dritten Drahtwindung an bei einer angelegten Spannung von 2 V. Als Bezugselektrode dient eine gesättigte Kalomelelektrode.

Tabelle 1. *Kontrolle der Methode zur Bestimmung von Cer in biologischem Material*

Versuchs-Nr.	Zugesetzt µg Ce/0,5 g des Leber-trocken-rückstandes	In 0,5 g des Trockenrückstandes wiedergefunden	
		µg Ce	% der zugesetzten Menge
1	35	35	100
2		35	100
3		33	94
4	50	51	102
5		46	92
6	70	63	90
7		61	87
8		58	83
9	100	115	115
10		87	87
11	105	83	79
12		105	100
13	140	140	100
14		127	91
15	175	140	80

$93 \pm 9{,}4\%$

Die Methode eignet sich für sämtliche weichen Gewebe und auch für Harn, bei dem aber statt der Mineralisation auf trockenem Wege eine Mineralisierung mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd verwendet werden kann. Für die Untersuchung von Stuhl und Knochen ist die

Methode wegen des großen Gehaltes der Materialien an Mineralstoffen nicht geeignet.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch die Beimischung von Cer zum Trockenrückstand der Leber kontrolliert, die dann auf die beschriebene Art analysiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt demnach 70 μg Cer/1 g Trockenrückstand; es werden 93 $\pm$ 9,4% der beigemischten Menge Cer wiedergefunden.

Anwendungen

Ohne vorherige Applikation von Cer wurde in den Rattenorganen kein Cer festgestellt.

In Tab. 2 und Abb. 1 sind als Anwendungsbeispiele die Analysenergebnisse der Organe einer Ratte wiedergegeben, die 24 Std nach i.v. Applikation einer wäßrigen Cerchloridlösung (35 mg Ce/ml) getötet wurde.

Tabelle 2. *Cer in den Organen einer Ratte von 160 g Gewicht 24 Std nach i.v. Applikation von 9,6 mg Ce (60 mg Ce/kg des Tiergewichts)*

Organ	Organgewicht g	Trockenrückstand g	mg von Ce im Organ	% der verabreichten Dosis*	mg Ce/g Trockenrückstand
Leber	5,97	1,80	2,17	22,6	1,21
Milz	0,88	0,22	0,43	4,5	1,95
Nieren	1,00	0,25		Spuren	
Lungen	1,52	0,34	0,46	4,8	1,35
Hirn	1,33	0,31		Spuren	
Blut	—	—		Spuren	
Harn (24 Std)	—	—		Spuren	

* Wir nehmen an, daß die fehlende Menge des verabreichten Cers einerseits in den Knochen zurückgehalten, andererseits durch den Stuhl ausgeschieden wurde, wo die Cerbestimmung nach der beschriebenen Methode nicht möglich ist.

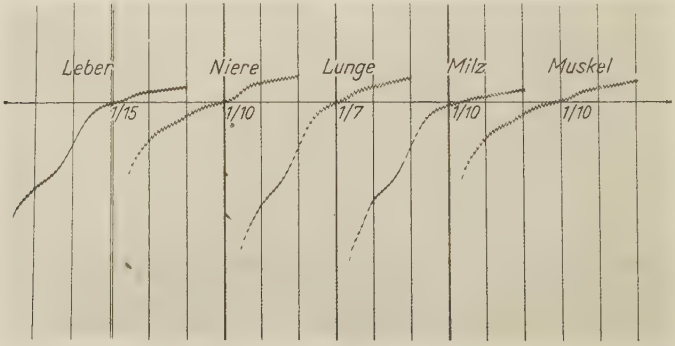


Abb. 1. Polarographische Registrierung der Bestimmung von Cer in den Organen einer Ratte, die 24 Std nach der Applikation von 35 mg Ce^{3+}/kg getötet wurde

Über die Ergebnisse, die bei verschiedener Art der Applikation von Cer gewonnen wurden, soll an anderer Stelle berichtet werden[2].

Zusammenfassung

Zwecks Verfolgung der Ablagerung und Ausscheidung des unreaktiven Cers aus dem Organismus wurde eine Methode der Cerbestimmung in biologischem Material ausgearbeitet. Nach Mineralisierung auf trockenem Wege wird das Cer polarographisch im Carbonatkomplex bestimmt. Ohne vorherige Applikation von Cer wurde in den Rattenorganen kein Cer gefunden.

Literatur

[1] Doležal, J., u. J. Novák: Chem. Listy **52**, 582, 2060 (1958); vgl. diese Z. **169**, 132 (1959). — [2] Fišerová-Bergerová, V.: Pracovní lékařství, im Druck. — [3] Simon, V., u. J. Zýka: Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 327 (1956); vgl. diese Z. **152**, 451 (1956).

Frau Dr. V. Fišerová-Bergerová, Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Prag 2, Karlovo n. 33 (Tschechoslowakei)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Anaylse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Zum Nachweis und zur Bestimmung kleinster Mengen der sehr toxischen Borane in Luft* entwickeln R. S. Braman, D. D. DeFord, T. N. Johnston und L. J. Kuhns[1] einen kontinuierlich arbeitenden, automatischen, coulometrischen Titrator. Dabei werden die Borane nach Absorption in einem Hydrogencarbonat-Kaliumjodid-Elektrolyt mit coulometrisch erzeugtem Jod titriert. Das Gerät einschließlich Elektrolysezellen und Gasdiffusionsapparat (für Testbestimmungen an synthetischen Gasproben) ist ausführlich beschrieben. Einzelheiten möge man in der Originalarbeit nachlesen. Weniger als 0,2 ppm (Volumen) *Diboran* und *Decaboran* sind mit hoher Genauigkeit bestimmbar. Der verwendete Elektrolyt besteht aus 2 g KJ in 400 ml 0,5 m Natriumhydrogencarbonatlösung. Die Luft wird mittels einer Pumpe durch die Elektrolysenzelle gesaugt. Die Strömungsgeschwindigkeit kontrolliert man mit geeichten Rotametern. Etwa 1 l Luft/min ist für Routineanalysen geeignet. Zum Vergleich werden zwei photometrische Verfahren herangezogen, und zwar die Chinolinmethode (z. B. β-Naphthochinolin) für Decaboran und die Carminmethode für Diboran nach erfolgter Hydrolyse zu Borsäure. Ein gewisser Nachteil des beschriebenen Monitors liegt darin, daß alle Borane auf die gleiche Art mit Jod reagieren, so daß eine Differenzierung unmöglich ist. Aceton, Peroxide und andere mit Jod reagierende Substanzen stören, dagegen haben Methanol, Methylborat, Borsäure und Benzol keinen Einfluß. Ozon und Stickoxide stören ebenfalls durch die Bildung von freiem Jod.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1258—1262 (1960). Callery Chemical Co., Callery, Pa., (USA). E. Bankmann

Zur Bestimmung kurzlebiger Uranspaltprodukte in der Luft, welche mit dem „core" gasgekühlter Kernreaktoren in Berührung gekommen ist, beschreiben L. L. Reed, M. N. Myers und W. W. Sabol[1] eine Methode. Die Verff. können durch *γ-Spektroskopie* nebeneinander bestimmen: die *Jodisotope* der Massenzahlen 131, 132, 133, 134 und 135, die *Bariumisotope* 139 und 140 sowie die *Strontiumisotope* 91 und 92. Man sammelt dazu die Probe auf aktivierter Kokosnußkohle, trennt die einzelnen Elemente nach üblichen chemischen Methoden ab und vermißt das γ-Spektrum. Es müssen Korrekturen angebracht werden für die Strahlungsabsorption, die Zählergeometrie, die Zerfallsschemata und die Photopeakhöhen der einzelnen Nuklide im γ-Spektrum. Im Original ist die Verfahrensweise eingehend beschrieben.

[1] Talanta (London) **6**, 215—229 (1960). Gen. Electr. Co., Idaho Falls, Idaho (USA). Klaus Brodersen

Eine neue Methode von B. E. Dixon und P. R. Kiff[1] ermöglicht es, den *Sauerstoffgehalt der Luft* in weniger als 1 min zu bestimmen. — *Ausführung.* Nach Schulek und Pungor[2] hergestelltes Mangancarbonat wird in Kohlendioxidatmosphäre in einer rotierenden Trommel mit der 8fachen Menge seines eigenen Gewichtes an Silicagel (50—100 mesh, bei 430° C getrocknet) sorgfältig gemischt. Weiter in Kohlendioxidatmosphäre bringt man das Granulat in ein Glasrohr von 5 mm lichter Weite, das an einem Ende zugeschmolzen ist (Füllhöhe 20 cm) und verschließt mit einem Stopfen aus Asbestpapier und Stahlgaze. Das Rohr wird evakuiert, 45 min bei 430° C im Vakuum erhitzt und zugeschmolzen. — Zur Bestimmung von Sauerstoff bricht man das eine Ende des Rohres ab und läßt 20 sec Luft einströmen. Sauerstoff wird hierbei rasch von Mangan(II)-oxid absorbiert, welches sich braun färbt, während Stickstoff bis zum Ende des Rohres durchdringt und die grüne Farbe des Reagenses nicht verändert. Zwischen beiden Schichten entsteht eine scharfe Trennungslinie. Mißt man die Länge der braunen Zone (y) und die gesamte Länge beider Zonen (L), so läßt sich nach folgender Formel der Prozentsatz an Sauerstoff berechnen $P = \frac{100\,cy}{s\,(L-y) + cy}$ wobei c das Volumen Sauerstoff in Kubikzentimetern, absorbiert je Zentimeter der braunen Zone und s das Volumen Stickstoff in Kubikzentimetern, absorbiert je Zentimeter der grünen Zone bedeuten. — Bei ungewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen empfiehlt sich die Anwendung folgender empirischer Formel: $P = P_1 \left(\frac{100}{120 - t}\right)\left(\frac{980}{p + 220}\right)$ P ist der Prozentsatz Sauerstoff, P_1 der scheinbare Prozentsatz an Sauerstoff, t die Temperatur in Grad Celsius und p der Barometerdruck in Millimetern.

[1] Talanta (London) **4**, 203—205 (1960). Lab. Gout. Chemist, Strand, London W.C. 2 (England). — [2] Schulek, E., und E. Pungor: Mikrochim. Acta. (Wien) **1956**, 1116; vgl. diese Z. **154**, 40 (1957). Annemarie Hollstein

Mischungen aus Wasserstoff und Methan lassen sich *gaschromatographisch* innerhalb von 5 min nach einer Methode von A. K. Galwey[1] bestimmen. Der Verf. hat den von Lovelock[2] beschriebenen *Argon-Ionisations-Detektor* verwendet und im Gegensatz zu Lovelock gefunden, daß auch Wasserstoff mit diesem Detektor nachgewiesen werden kann. Allerdings muß der Schreiber entsprechend eingestellt werden, weil Wasserstoff einen negativen Ausschlag gegenüber Methan hervorruft. Die Spannung am Detektor muß auf 2000 Volt eingestellt sein. Die Ausführung einer Analyse ist im Original kurz beschrieben.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 1417—1418. Univ. Belfast (Nord-Irland). — [2] 3. Intern. Sympos. Gas. Chrom. Edinburgh 1960. Klaus Brodersen

Noch 500 ppm Deuterium in Proben, die Luft enthalten, lassen sich nach P. H. Dutch[1] quantitativ *gaschromatographisch* bestimmen, wenn man Wasserstoff als Trägergas und eine Kolonne mit dem Linde-Molekularsieb 5 A (1,2 m × 0,6 cm) verwendet. Man arbeitet bei Zimmertemperatur und einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1532 (1960). Res. Div., The Fluor Corp. Ltd., Whittier, Calif. (USA). Klaus Brodersen

Noch 100 ppm Sauerstoff in Gasen lassen sich mit *Methylenblau* als Reagens nachweisen, berichtet P. S. Davis[1]. Man leitet dazu die Gasprobe durch eine Frittenwaschflasche (G 2, Höhe der Flasche 15 cm), die 100 ml dest. Wasser und je 1 ml 0,3%ige wäßrige Methylenblaulösung, 1%ige Lactoselösung, der wenig Thymol als Stabilisator zugesetzt ist, und 0,1 n Natronlauge enthält. Vor Beginn der Probe muß die Lösung (103 ml) 3 min lang bis zur Farblosigkeit gekocht werden. — Schwefelwasserstoff und andere reduzierende Gase, welche an der Entfärbungswirkung auf oxydierte, blaue Methylenblaulösung erkannt werden können, stören den Sauerstoffnachweis mit Leuko-Methylenblau.

[1] Metallurgia (Manchester) **62**, 49—50 (1960). Austral. Atom. Energy Comm., Lucas Heights, N. S. W., Australien. Klaus Brodersen

Wasser, Abwasser. *Eine radiochemische Analyse des Reaktorabwassers in Hanford* wurde von R. W. Perkins[1] vorgenommen. — 1. Ein Vergleich der im Abwasser eines frischgereinigten Arbeitsrohres auftretenden Aktivitäten von 9 Nukliden mit denjenigen eines unbehandelten Kontrollrohres zeigt, daß während der beiden ersten Arbeitstage die Konzentration von ^{32}P, ^{46}Sc, ^{51}Cr, ^{76}As, ^{140}Ba und ^{239}Np im Abwasser des gereinigten Rohres um Faktoren von 10—100 herabgesetzt ist; für ^{64}Cu und ^{65}Zn wurde ein Faktor von etwa 5, für ^{24}Na ein solcher von etwa 2 bestimmt. Im Verlauf von 6 Wochen wird ein für die verschiedenen Nuklide verschieden starker Aktivitätsaufbau beobachtet. Die sich auf dem Metallrohr bildende Oberflächenschicht stellt demnach ein wichtiges Reservoir für Radionuklide sowie für die Muttersubstanzen von Radionukliden dar. — 2. Im Abwasserstrom des gereinigten und des Kontrollrohres wurden Ringe aus Aluminium, rostfreiem Stahl und Kohlenstoffstahl deponiert und 35 Tage dort gelassen. Anschließend wurden die auf diesen Ringen abgeschiedenen Mengen von 16 Radionukliden bestimmt. In der Hauptsache werden an langlebigen γ-Strahlern ^{65}Zn, ^{46}Sc und ^{51}Cr, an kurzlebigen ^{140}La, ^{76}As und ^{64}Cu gefunden. — 3. Zur Untersuchung der Abscheidung von Radionukliden bei langen Expositionszeiten wurden Teile von 3 Bauteilen aus rostfreiem Stahl und von 3 Aluminiumrohren, die alle etwa 15 Jahre lang im Reaktor gewesen waren, analysiert. Die hauptsächlichen kurzlebigen γ-Strahler sind auch hier ^{76}As, ^{140}La und ^{64}Cu; an langlebigen Substanzen treten sowohl auf Stahl als auch auf Aluminium vor allem ^{152}Eu, ^{65}Zn, ^{46}Sc, ^{60}Co und ^{59}Fe auf, und zwar in wesentlich anderen Verhältnissen als bei der Kurzzeituntersuchung. Auf Aluminium trat außerdem noch das langlebige ^{160}Tb in beträchtlicher Menge auf, das auf Stahl nicht nachgewiesen werden konnte. — Die für die Abtrennung und Messung der einzelnen Nuklide angewandten Verfahren werden eingehend beschrieben.

[1] Talanta (London) **6**, 117—132 (1960). Hanford Lab. Operation, General Electric Co., Richland, Wash. (USA). K. H. Neeb

Zur Bestimmung auch kleiner Fluormengen in Trinkwasser und in biologischem Material gibt E. Auermann[1] folgende *Arbeitsvorschrift* an: Die zur Mineralisierung gelangende Probe wird in einem Platintiegel mit 10 ml 10%iger wäßriger Lösung von $Mg(CH_3CO_2)_2 \cdot 4\,H_2O$ durchgemischt und wenn nötig mit 1 n Natronlauge gegen

Phenolphthalein neutralisiert. Der bei 110° C im Trockenschrank getrocknete Ansatz wird mit kleiner Flamme verkohlt und anschließend bei 600° C verascht. Die Schaumbildung bei der Verkohlung zuckerhaltiger Proben verhindert man dadurch, daß man vor der Veraschung 2 Std auf 180° C erhitzt. Die veraschte Substanz wird mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und quantitativ in die Destillationsapparatur überführt. Die restliche im Platintiegel verbliebene Substanz wird mit insgesamt 10 ml Wasser überspült. Zu der in den Destillationskolben gespülten Substanz bzw. zu der bei Trinkwässern auf 10 ml eingeengten Flüssigkeit gibt man 100 mg Siliciumpulver, portionsweise Silbersulfat bis zur quantitativen Ausfällung von Chlorid, 3—5 Tr. 3%iges Wasserstoffperoxid und bei silicathaltigen Proben eine Spatelspitze $ZrOCl_2$. Die Zugabe der Reagentien erfolgt unter schwachem Sieden der Lösung. Nach dem Zusammensetzen der Apparatur wird durch einen Tropftrichter 20 ml 56%ige Schwefelsäure (oder 20 ml 70%ige Perchlorsäure) zugegeben. Der Inhalt des Destillationskolbens wird auf 138° C erhitzt. Dann leitet man Wasserdampf ein und hält die Temperatur zwischen 135° und 140° C. Als Vorlage dient ein 250 ml-Meßkolben, beschickt mit 0,5 ml 1 n Natronlauge. Die Destillation ist beendet, wenn das Destillat die 250 ml-Marke erreicht hat. Dem Destillat wird ein aliquoter Teil, bis zu 95 ml, entnommen, in einen Wislicenuskolben mit langem Hals gefüllt, 5 ml der Lösung *A* (siehe unten) zugesetzt, wenn nötig mit dest. Wasser bis zur 100 ml-Marke aufgefüllt, nach Umschütteln mit 10 ml der Lösung *B* (siehe unten) versetzt und erneut umgeschüttelt. Zur Aufstellung der Eichkurve setzt man eine Reihe an, die 0, 10, 20 usw. bis 100 mg Fluorid enthält und verfährt wie beschrieben: in diesem Bereich erhält man eine abfallende Eichgerade. Photometriert wird gegen eine Vergleichslösung gleichartiger Mischung mit 150 mg Fluorid in 1 cm-Küvetten bei 550 nm. — *Lösung A.* 3,6 g Eriochromcyanin R werden in wenig dest. Wasser gelöst und mit dest. Wasser auf 1 l gebracht. — *Lösung B.* 0,250 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ werden mit wenig dest. Wasser gelöst, mit 300 ml Salzsäure (D 1,19) versetzt und mit Wasser auf 1 l gebracht.

[1] Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Lebensmittelchem. gerichtl. Med. **14**, 216—218 (1960). R. Fresenius

Zur Radio-Jodbestimmung in Hochdruckkühlwässern von Kernreaktoren gibt H. M. Eiland[1] folgende Methode an: Man versetzt 20 ml Probelösung mit 1 ml 2 m Sodalösung, oxydiert mit 1 ml Natriumhypochloritlösung (5% verfügbares Chlor), setzt 1 ml 0,1 m Lanthannitratlösung zu und filtriert das Lanthanhydroxid ab. Das Filtrat läßt man in einen Zylinder tropfen, der frisch gefälltes Silberjodid (siehe unten) sowie 1 ml 6 n Salzsäure und 0,2 g $Na_2S_2O_5$ enthält. (Hier tritt Isotopenaustausch ein.) Man schüttelt 4 min, filtriert ab, trocknet und bestimmt die Aktivität des Silberjodids. Es werden so $88 \pm 5\%$ des Radiojods erfaßt. — *Silberjodid.* Man versetzt 1 ml 0,3 m Silbernitratlösung mit 1 ml 0,25 m KJ-Lösung, sowie 20 ml deionisiertem Wasser und 2 ml 6 m Salpetersäure. Man reinigt den Niederschlag durch zweimaliges Dekantieren.

[1] Talanta (London) **6**, 112—116 (1960). Gen. Electr. Co., Knolls Atomic Power Lab., Schenectady, N.Y. (USA). Klaus Brodersen

Über die Konzentrierung von radioaktiven Nukliden und den Nachweis von ^{60}Co und ^{65}Zn in Regenwasser berichten H. L. Krieger, J. E. Gilchrist und S. Gold[1]. Nach Adsorption auf den Ionenaustauschern Dowex-50-W (H^+) und Dowex-1 (Cl^-) lassen sich mit einem 100-Kanal-Impulshöhenanalysator die γ-Photopeaks der als Hauptaktivitäten auftretenden Nuklide $^{144}Ce/^{144}Pr$, $^{103-106}Ru$, $^{95}Zr/^{95}Nb$ und ^{40}K identifizieren. Zum Nachweis von ^{60}Co und ^{65}Zn durch γ-Spektroskopie ist es

notwendig, die beiden Nuklide voneinander und von den übrigen Nukliden, insbesondere von $^{95}Zr/^{95}Nb$ zu trennen. — *Arbeitsweise.* Das vorher filtrierte Regenwasser (20—70 l) wird mit 5 ml konz. Flußsäure je 20 l und mit Trägern (96,9 mg Sr^{2+}, 39,6 mg Cs^{+}, 51,5 mg Zr^{4+}, 40,0 mg Co^{2+}, 40,0 mg Zn^{2+}, 38,6 mg Ce^{3+}) versetzt und auf eine Kolonne von 10 g Dowex-50-W (H^{+}) gegeben (Durchflußrate 8—10 ml/min). $^{95}Zr/^{95}Nb$, die als Fluoridkomplexe vorliegen, laufen dabei quantitativ durch und werden auf einer Kolonne mit 10 g Dowex-1 (Cl^{-}) adsorbiert. Von beiden Austauschersäulen werden die γ-Spektren aufgenommen, um einen qualitativen Überblick über die adsorbierten Nuklide zu bekommen. Zur quantitativen Bestimmung werden die auf dem Kationenaustauscher adsorbierten Elemente mit konz. Salzsäure eluiert, wobei nur Ru und wenig Ce zurückbleiben. Das Eluat wird auf eine zweite Kolonne mit 10 g Dowex-1 (Cl^{-}) aufgegeben; dabei werden Co und Zn vollständig adsorbiert, während die Seltenen Erden, Cs und Sr durchlaufen und im Eluat nach üblichen Verfahren (z. B.[2]) bestimmt werden. Durch Elution mit 10 Kolonnenvolumina 1 n Salzsäure werden 95—98% des Co vom Austauscher gewaschen, mit 1-Nitroso-2-naphthol gefällt und zum Oxid verglüht; Zink wird quantitativ mit 30 Kolonnenvolumina 1 n Salpetersäure eluiert, als Sulfid gefällt und verglüht. Die auf der ersten Dowex-1-Kolonne adsorbierte $^{95}Zr/^{95}Nb$-Aktivität wird mit 15 Kolonnenvolumina 1 n Salpetersäure ausgewaschen, das Zirkonium mit Kupferron aus der sauren Lösung ausgefüllt und nach Verglühen zum Oxyd gemessen. — Die nach der angegebenen Methode in 5 zu verschiedenen Zeiten (5 Monate Zeitunterschied) gesammelten Regenwasserproben bestimmten Konzentrationen betragen für $^{89-90}Sr$ 675—9,2 $\mu\mu$c/l, für ^{95}Zr 20, 6—0,5, für ^{60}Co 5,5—0,5, für ^{65}Zn 26,5—0,1, für $^{134-137}Cs$ 18,7—0,9 und für die *Summe der Seltenen Erden* 112—11,8 $\mu\mu$c/l.

[1] Talanta (London) **6**, 254—264 (1960). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center. Cincinnati, Ohio (USA). — [2] Coryell, C. D. u. N. Sugarman: Radiochemical studies, the fission products. National Nuclear Energy Series, Book 3, Div. IV, Vol. 9, MacGraw-Hill 1951. K. H. Neeb

Die Methoden zur Analyse von Korrosionsprodukten in Hochdruckkühlwasser von Kernreaktoren beschreiben L. C. Bogar und C. J. L. Lock[1]. Die Verff. trennen die radioaktiven Nuklide mit *Ionenaustauschern* aus dem Kühlwasser ab und eluieren mit Trägerlösungen oder schließen diese Produkte direkt auf. Zur Bestimmung ziehen die Verff. die *Gamma-Scintillations-Spektrometrie* heran. Im einzelnen wurden folgende Korrosionsprodukte quantitativ bestimmt: ^{59}Fe, ^{60}Co, ^{51}Cr, ^{64}Cu, ^{56}Mn, ^{65}Ni, ^{65}Zn, ^{95}Zr, ^{54}Mn, ^{58}Co, ^{122}Sb, ^{124}Sb, ^{110}Ag, ^{115}Cd und ^{114}In.

[1] Talanta (London) **6**, 133—143 (1960). Bettis Atom. Power Lab. Pittsburgh, Pa. und V.K. Atom. Energng. Authority Group Chalk River, Ont. (USA).
Klaus Brodersen

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Natrium empfehlen P. L. Kirillov, F. A. Kozlov, V. I. Subbotin und N. M. Turčin[1] die „Methode der Verstopfungsanzeige", die auf folgender Tatsache beruht: Erniedrigt man die Temperatur eines durch eine mit feinen Öffnungen versehene Scheidewand hindurchtretenden Natriumstromes so weit, daß die Sättigungstemperatur der Natriumoxide unterschritten wird, so fallen diese aus und verstopfen die Öffnungen. Die Methode ist den anderen chemischen und physikalischen Methoden überlegen, da eine Verunreinigung des zu analysierenden Metalls mit Luftsauerstoff bei der Probeentnahme vermieden wird. Eine Erniedrigung des Metalldurchganges zeigt den Ausfall der Oxide an; der Oxidgehalt wird nach: $W = 2{,}7 \cdot 10^{4} \cdot \left(\frac{t}{100}\right)^{3{,}6}$

ermittelt (W = Gew.-% Sauerstoff, t = ° C). Als Gerät wurde die in Abb. 1 dargestellte Konstruktion verwendet. Die Rillenzahl in der Ventilklappe kann 16 bzw. 34 betragen, die Abmessung der Öffnungen: 1×1 bzw. $0{,}5 \times 0{,}5$ mm² (Erhöhung der angezeigten Werte um etwa 2,5%), Durchmesser des Wärmeaustauscherrohres ist am besten 25 bzw. 49 mm, seine Oberfläche 0,45 bzw. 0,72 m². — (Die Rillenzahl muß über 10—15 sein, um zufällige Verstopfungen auszuschließen.) Bei den folgenden *Versuchsbedingungen* hängen die angezeigten Werte nicht von der Abkühlungsgeschwindigkeit des Natriums ab: konstante Sauerstoffkonzentration (0,008 bis 0,02 Gew.-%); Metallgeschwindigkeit: zwischen 2,5—13 m/sec; Geschwindigkeit des Temperaturabfalls an der Ventilklappe: 0,3 bis 37° C/min (jedoch sind über 10° C/min Fehler möglich). — Außerdem wird die Reinigung des Natriums von Oxiden in Kühlfallen beschrieben. Ergebnisse und Untersuchungsbedingungen der erprobten Fallen (eine Konstruktionszeichnung ist abgebildet) sind im Original tabellarisch zusammengefaßt.

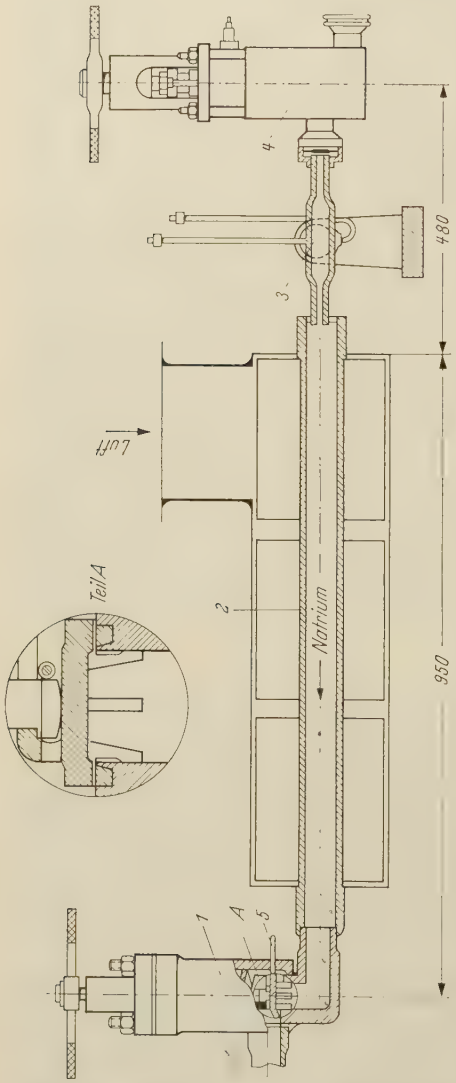


Abb. 1. Verstopfungsanzeiger für Oxide nach Kirillov, Kozlov, Subbotin und Turčin. *1.* Hauptventil mit radialen Rillen in der Ventilklappe, die die Oxide zurückhalten. *2.* Wärmeaustauscher Natrium—Luft. *3.* Durchsatzmeßvorrichtung. *4.* Regulierventil. *5.* Thermoelement zur Temperaturmessung am Verstopfungsort

[1] Kernenergie **3**, 727—732 (1960).

R. Hönigschmid-Grossich

Die komplexometrische Aluminiumbestimmung in Magnesiumlegierungen führen V. M. Babenišev und O. M. Kuznecova[1] amperometrisch durch, wobei ein Überschuß an ÄDTA mit Eisen(III)-salz zurücktitriert und der dabei an einer Platinmikroelektrode entstehende Diffusionsstrom gemessen wird. Von außen wird dem System (gesätt. Kalomelelektrode als Vergleichshalbzelle) keine EMK aufgeprägt. Die Titration wird auch durch größere Überschüsse an Magnesium nicht gestört, ebenso nicht durch die in Magnesiumlegierungen vorkommenden Beimengungen (0,25% Zn, bis 0,05% Cu, Mn, Ni, Fe). Der Analysenfehler bleibt kleiner als 2,5%. —

Ausführung. Man löst 1 g der Magnesiumlegierung in 20 ml Salzsäure (1:1) und verdünnt mit Wasser im Meßkolben auf 200 ml. 1 ml dieser Lösung wird sodann mit 2 ml 0,1 M ÄDTA-Lösung, 0,2 ml 50%iger CH_3COONH_4-Lösung versetzt und mit Wasser bis zum Gesamtvolumen von 25 ml verdünnt. Man titriert dann mit 0,1 m $FeCl_3$-Lösung und bestimmt den Endpunkt graphisch. — Läßt man die Maßflüssigkeit der zu titrierenden Lösung ganz gleichmäßig aus einer „tempometrischen" Bürette zutropfen (Tropfen-tempometrische Methode), so kann sowohl die Genauigkeit der Analyse gesteigert als auch die Analysendauer verkürzt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 568—572 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Industrieinstitut Kujbišev. O. Gautsch

Zur Untersuchung der Wirksamkeit des Zonenschmelzens bei der Reinigung von Aluminium zieht W. D. Mackintosh[1] die Neutronenaktivierungsanalyse heran. Die dabei bestimmten 13 Elemente werden nach den Halbwertszeiten ihrer bei der Bestrahlung gebildeten Isotope in 4 Gruppen eingeteilt; Aktivierungs- und Abkühlungszeiten der einzelnen Gruppen werden so gewählt, daß gegenseitige Störungen der verschiedenen Elemente auf ein Mindestmaß beschränkt bleiben. — *Trennungsgänge.* 1. Zur Bestimmung von *Mn* und *Dy* (Halbwertszeiten zwischen 2 und 3 Std) wird eine 50 mg-Probe 2 Std bei einem Neutronenfluß von $6{,}5 \cdot 10^{13}$ n $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ sec^{-1} (NRX-Reaktor Chalk River) bestrahlt. Nach Beendigung der Bestrahlung werden der Probe 20 mg Mn^{2+} und 20 mg La^{3+} (als Träger für Dy) zugesetzt und diese wird in wenig konz. Salzsäure gelöst. Die Salzsäure wird abgeraucht und aus stark salpetersaurer Lösung durch $KClO_3$-Zusatz MnO_2 ausgefällt; aus dem Filtrat fällt man Dy mit Lanthanoxalat aus und reinigt es durch anschließende Fällungen als Hydroxyd und Fluorid. — 2. Zur Bestimmung von *W, Cu, Ga, La* und *Sm* (Halbwertszeiten zwischen 12 und 47 Std) wird eine 50 mg-Probe 17 Std bei $6{,}5 \cdot 10^{13}$ n $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ sec^{-1} bestrahlt, und anschließend 24 Std abkühlen lassen. Nach Zugabe von jeweils 20 mg Träger wird in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und 1—2 ml konz. Salpetersäure zugesetzt; durch Einengen der Lösung wird WO_3 ausgefällt. Das Filtrat wird 8 n salzsauer gemacht und Ga mit Äther extrahiert, wieder in die wäßrige Phase übergeführt und schließlich aus neutraler, natriumacetathaltiger Lösung mit α-Benzoinoxim ausgefällt. Aus der wäßrigen Phase der Ga-Extraktion fällt man mit Ammoniak die Seltenen Erden und Aluminium und isoliert die Seltenen Erden radiochemisch rein durch aufeinanderfolgende Fällungen als Oxalat, Hydroxyd und Fluorid. Eine weitergehende chemische Auftrennung der Seltenen Erden wurde nicht vorgenommen, da die Bestimmung von La und Sm durch Messung mit einem Einkanal-γ-Spektrometer ohne Schwierigkeiten durchzuführen ist. Aus dem Filtrat der Al- und Seltenerd-Fällung wird Cu nach Neutralisieren und Einleiten von SO_2-Gas als Rhodanid gefällt. — 3. *Sc, Co, Cr, Zn, Fe* und *Hf* (Halbwertszeiten zwischen 27 Tagen und 5,3 Jahren) werden in einer 300 mg-Probe bestimmt, die 3 Wochen bei $4{,}5 \cdot 10^{13}$ n $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ sec^{-1} aktiviert wird. Nach einer Abkühlungszeit von 2 Wochen wird unter Zugabe von jeweils 20 mg Träger in Salzsäure gelöst, durch Zusatz von KJO_3-Lösung Hf ausgefällt und dieses durch Hydroxydfällung und eine ScF_3-„Scavenger"-Fällung gereinigt; zur Messung wird es als $BaHfF_6$ gefällt. Das Filtrat der KJO_3-Fällung säuert man mit Salzsäure an, oxydiert mit H_2O_2, engt auf 10—15 ml ein und füllt mit konz. Salzsäure auf 30 ml auf. Man gibt diese Lösung auf eine Ionenaustauschersäule (Dowex-1) und wäscht Al, Cr und Sc mit 25 ml konz. Salzsäure aus. Das Eluat wird mit NaOH + H_2O_2 behandelt, anschließend Al und Sc als Hydroxyde ausgefällt und aus dem Filtrat Cr als $BaCrO_4$ isoliert. Sc wird durch Extraktion mit Tributylphosphat gereinigt, durch Rückschütteln mit 0,3 n

Flußsäure wieder in die wäßrige Phase übergeführt und als Hydroxyd gefällt. Mit 30 ml 6 n Salzsäure wird Co von der Austauschersäule gewaschen und als $K_3[Co(NO_2)_6]$ isoliert. Fe eluiert man mit 50 ml 1 n Salzsäure, reinigt es durch Ätherextraktion und Fällung mit α-Benzoinoxim. Mit 50 ml Wasser schließlich läßt sich Zn eluieren; zur Messung wird es mit Thioacetamid gefällt. — 4. Zur *U*-Bestimmung werden Proben von 50 mg 30 min bei $6{,}5 \cdot 10^{13}$ n · cm^{-2} · sec^{-1} bestrahlt und sofort anschließend mit Salpetersäure (in Gegenwart von etwas Hg^{2+}) gelöst. Man reinigt das ^{239}U (Halbwertszeit 23,5 min) durch dreimalige Extraktion mit Äther aus $Al(NO_3)_3$-haltiger Lösung und Rückextraktion mit Wasser sowie durch Fällung als Ammondiuranat. — Ergebnisse über den Reinigungseffekt des Zonenschmelzens für verschiedene Elemente sowie über die Verteilung einiger Verunreinigungen entlang einem zonengereinigten Al-Stab werden angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1272—1275 (1960). Atomic Energy of Canada, Ltd., Chalk River, Ontario (Canada). K. H. Neeb

Zur Bestimmung des ^{235}U-Abbrandes in bestrahltem natürlichem Uran (Brennelement des NRX-Reaktors Chalk River) kombiniert D. R. McKenzie[1] Spaltzählung und α-Zählung. Durch chemische Aufbereitung müssen die zu untersuchenden Proben von spaltbaren und α-aktiven Verunreinigungen sowie von der Hauptmenge der β-Aktivitäten befreit werden. Dazu löst man die Probe in Salpetersäure und trennt durch 2malige Ätherextraktion aus 0,1 n salpetersaurer, mit $Mg(NO_3)_2$ gesätt. Lösung Uran von Np, Am, Cm, der Hauptmenge der Spaltprodukte sowie einem Teil des Pu ab. Anschließend wird U aus 12 n salzsaurer Lösung an Dowex-1 adsorbiert, wobei das noch vorhandene Am und Cm durchläuft; durch Nachwaschen mit 1%iger NH_4J-Lösung in 12 n Salzsäure wird Pu eluiert. U wäscht man dann mit dest. Wasser aus, macht die Lösung 9 n salpetersauer und gibt sie über eine zweite Säule mit Dowex-1, wobei U durchläuft und noch vorhandene Reste an Pu adsorbiert werden. — Zur *Bestimmung* werden die gereinigten Uranproben auf dünne Al-Folien niedergeschlagen und nach 3 verschiedenen Methoden gemessen. — *Methode A.* Eine Probe des zu untersuchenden Materials und eine Probe natürlichen Urans (als Vergleich) werden Rücken an Rücken in einer doppelten Ionisationskammer (Aufbau siehe Original) montiert und im Neutronenstrahl einer thermischen Kolonne das Verhältnis der Spaltraten der beiden Präparate zur ^{235}U-Bestimmung gemessen. Nach Beendigung der Neutronenbestrahlung wird durch α-Zählung in der gleichen Ionisationskammer das ^{238}U-Verhältnis der beiden Proben ermittelt. — *Methode B.* Zur Verkürzung der zur α-Messung benötigten Zeit werden Probe und Vergleichsprobe zusammen einen Monat lang im Reaktor bestrahlt; die α-Aktivität des dabei gebildeten ^{239}Pu ist etwa 100mal größer als die des ^{238}U. Durch α-Zählung wird wieder das ^{238}U-Verhältnis erhalten, durch Spaltzählung das ^{235}U-Verhältnis. — *Methode C.* Einige bei Methode B mögliche Fehler können durch Zugabe einer abgemessenen Menge ^{238}Pu-Tracer umgangen werden. Zur Bestimmung des $^{235}U/^{238}Pu$-Verhältnisses werden wie unter A die Spalt- und α-Aktivitäten in der doppelten Ionisationskammer gemessen. Nach Reaktorbestrahlung (wie unter B) und chemischer Trennung des Pu vom U läßt sich durch α-Impulshöhenanalyse das $^{239}Pu/^{238}Pu$-Verhältnis direkt messen, aus dem sich indirekt das $^{238}U/^{238}Pu$-Verhältnis ergibt. Aus diesem und dem vorher bestimmten $^{235}U/^{238}Pu$-Verhältnis kann das gesuchte $^{235}U/^{238}U$-Verhältnis berechnet werden. — Die zum Aufbringen der Meßpräparate auf Al- bzw. Pt-Folien anwendbaren Verfahren der Elektrodeposition, Elektroplattierung und Lacktechnik werden im einzelnen beschrieben.

[1] Talanta (London) **6**, 72—93 (1960). Brookhaven Nat. Lab., Upton, Long Island, N. Y. (USA). K. H. Neeb

Plutonium in Uran-Brennstofflösungen kann durch Coulometrie mit Potentialkontrolle nach F. A. Scott und R. M. Peekema[1] bestimmt werden. Die Titrationen, die Plutonium in Konzentrationen von 0,05—50 g/l zu bestimmen gestatten, erfordern Spezialzellen zwecks Verhinderung der Verbreitung von Radioaktivität. Das anderweitig[2] genau beschriebene Verfahren eignet sich auch für Routineanalysen in Kontrollaboratorien. Da es nur wenige reversibel titrierbare Ionen gibt, deren Normalpotentiale in saurer Lösung in der Nähe des Normalpotentials von Pu^{4+}/Pu^{3+} liegen, ist die Methode weitgehend frei von Störungen. Ist jedoch eine störende Ionenart vorhanden, so kann durch Zusatz geeigneter Komplexbildner meist die Störung beseitigt werden.

[1] Talanta (London) **6**, 196 (1960). General Electric Co., Richland, Washington (USA). — [2] Document No. HW-58491 U.S. Atomic Energy Commission.

R. Fresenius

Zur Bestimmung des ^{131}Jodgehaltes von Uran-Spaltprodukten trennt man nach einer neuen Methode von W. J. Maeck und J. E. Rein[1] die kationischen Spaltprodukte mit einem Ionenaustauscher ab und bringt das Jodid enthaltende Eluat mit frischgefälltem Silberjodid in Kontakt. Bei der heterogenen Austauschreaktion wird alles $^{131}J^-$ im Silberjodid gebunden. — *Ausführung.* 1 ml der Probelösung wird mit einem Überschuß 1 m Sodalösung alkalisch gemacht und mit 1 ml 5%iger Natriumhypochloritlösung 10 min lang unter einer Infrarotlampe (Oberflächenverdampfer) erhitzt. Man säuert mit einigen Tropfen konz. Salzsäure an, setzt 2 ml 1 m Natriumhydrogensulfitlösung zu, erhitzt weiter bis zur Austreibung des elementaren Chlors und läßt abkühlen. Inzwischen wird eine 5—6 ml Dowex 50-x 8 (100—200 mesh) enthaltende Säule mit 20 ml 10 n Salzsäure, mit Wasser und schließlich mit 25 ml einer 0,1 n salzsauren 0,01 m Natriumhydrogensulfitlösung behandelt, und die Säule oben mit 1 ml Silicagel gefüllt. Außerdem fällt man in einem 100 ml-Becherglas durch Zusatz von 3 ml 0,1 n Silbernitratlösung zu 2 ml 0,05 m Kaliumjodidlösung und 15 ml 1 n Salpetersäure Silberjodid aus, dekantiert, wäscht 2 ml mit je 10 ml 1 n Salpetersäure, dekantiert, setzt 10 ml 0,5 m Natriumfluoridlösung zu und stellt das Becherglas unter den Ausfluß der Säule. Jetzt bringt man die abgekühlte Probelösung auf die Säule, eluiert mit 10—15 ml und 0,1 n salzsaurer 0,01 m Natriumhydrogensulfitlösung (1 ml/min), fängt das Eluat im Becherglas auf, in dem die Silberjodid-Suspension magnetisch gerührt wird, filtriert 15 min nach dem Ende der Eluierung das Silberjodid ab und bestimmt nach Waschen mit 0,1 n Salpetersäure und Trocknen im Vakuum die ^{131}Jod-Aktivität.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1079—1080 (1960). Atomic Energy Div. Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho (USA). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Molybdänspuren in Uran und Uranoxid lösen T. Yoshimori und T. Takeuchi[1] die Probe in Salzsäure und Wasserstoffperoxid, extrahieren Molybdän mit Butylacetat, waschen mit verd. Salzsäure und schütteln die organische Phase mit verd. Salzsäure, die mit NH_4CNS, $SnCl_2$ und Perchlorsäure versetzt ist. Die Messung erfolgt bei 460 nm; 0—20 ppm Mo können erfaßt werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 689—692 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng., Gifu Univ. und Inst. Techn. Anal. Chem., Fac. Engng., Nagoya Univ. (Japan). L. J. Ottendorfer

Die photometrische Analyse von Legierungsbestandteilen und Spaltprodukten in nichtbestrahlten Plutoniumlegierungen beschreiben G. R. Waterbury und C. F. Metz[1]. Das Ausgangsprodukt der Plutoniumlegierung für die Brennkammern enthält neben 92% Plutonium Eisen oder Kobalt (~ 2,8%), Cer (0,7%),

Lanthan (1,3%), Molybdän (0,74%), Niob (0,03%), Ruthenium (1,28%) und etwa 0,8% Zirkonium. Während des Brennvorganges nimmt die Konzentration einiger Elemente auf weniger als 0,01% ab. Für den *Aufschluß der Proben* nimmt man entweder bei einer Einwaage von 1—2 g ein verschlossenes Quarzrohr, fügt 7 ml 12 n Salzsäure und einige Tropfen Perchlorsäure hinzu und erhitzt etwa 2 Std auf 300—325° C, oder man schließt in offenen Quarzgefäßen auf und destilliert aus salzsaurer und perchlorsaurer Lösung bis zur starken Rauchentwicklung sofort das Ruthenium als Rutheniumtetroxid in langsamem Luftstrom über. Als Vorlage dient 3 n Natronlauge. Für die Bestimmung des Rutheniums nimmt man einen aliquoten Teil der Vorlage, der etwa zwischen 25—400 μg Ruthenium enthält, fügt 10 ml 12 n Salzsäure hinzu und füllt auf 25 ml auf. Nach 20 min Erwärmen auf dem Dampfbad wird nach dem Abkühlen die Extinktion des Chlorokomplexes bei 485 nm gemessen. Für die Bestimmung des *Kobalts* versetzt man einen aliquoten Teil der Aufschlußlösung, der 3—18 mg Kobalt enthalten soll, mit 0,2 ml 70%iger Perchlorsäure, dampft zur Trockne ein, fügt 4 ml 25%ige Hydroxylammoniumchloridlösung hinzu, erwärmt 15 min und verdünnt nach Zugabe von 5 ml 12 n Salzsäure mit Aceton auf 25 ml. Die Extinktion wird bei 665 und zur Korrektur der Absorption des Plutoniums bei 785 nm gemessen. $E_{665}-E_{785}$ entspricht der Absorption des Kobalts. *Eisen* wird in bekannter Weise ohne Abtrennung mit o-Phenanthrolin bestimmt. Auch für *Cer*, *Molybdän*, *Niob*, *Ruthenium* und *Zirkonium* geben die Verff. die bekannten photometrischen Bestimmungsverfahren an. Für kleine Mengen Zirkonium schlagen sie zur Fällung in Abänderung des bekannten Verfahrens p-Brommandelsäure für Mandelsäure vor. Nur *Lanthan* wird spektrochemisch nachgewiesen.

[1] Talanta (London) **6**, 237—245 (1960). Sci. Lab., Univ. Los Alamos, N. Mexiko (USA). H. Specker

Über die Bestimmung der Halogene in hochreinem Silicium (für Halbleiterzwecke) durch Neutronenaktivierungsanalyse berichten T. Nozaki, T. Kawashima, H. Baba und H. Araki[1]. — *Arbeitsweise.* Die zusammen mit Aktivierungsstandards (NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J) bestrahlte Probe (1 Std bei $6 \cdot 10^{11}$ n · cm^{-2} · sec^{-1}) wird nach Zugabe von jeweils 5—10 mg NaCl, NaBr und NaJ mit KOH aufgeschmolzen, der Schmelzkuchen dann in 100 ml 0,01 g Na_2SO_3 enthaltender Schwefelsäure (2:3) gelöst und die Lösung in einen Destillierkolben übergeführt. Nach Zusatz von 10 g CrO_3 destilliert man zuerst Br_2 über, absorbiert es in 25 ml 1%iger Na_2SO_3-Lösung (einige Milliliter NaCl und NaJ enthaltend), oxydiert mit 10 ml konz. Phosphorsäure und 20 ml 1%iger $KMnO_4$-Lösung und extrahiert das Brom mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff; mit 20 ml 0,1 g Hydroxylamin enthaltender Salpetersäure (1:100) wird das Brom rückextrahiert und schließlich als AgBr gefällt. Aus der bei der Br-Destillation verbliebenen Rückstandslösung wird Cl_2 abdestilliert (zweckmäßig nach nochmaligem CrO_3-Zusatz), in Na_2SO_3-Lösung absorbiert und ohne weitere Reinigung als AgCl ausgefällt. Nach Zugabe von etwa 30 g Oxalsäure und 30 ml Wasser zur Rückstandslösung destilliert man schließlich J_2 über und fällt es nach Reduktion als AgJ aus. — Die Aktivierungsstandards werden in Wasser gelöst, Br und J durch Extraktion und Rückextraktion gereinigt und als Silbersalze gefällt; Cl wird ohne weitere Reinigung als AgCl ausgefällt. — Die Aktivitätsmessungen wurden unter einem Geiger-Müller-Zählrohr (im Falle des Cl auch unter einem NaJ-Kristall mit angeschlossenem Einkanal-Impulshöhenanalysator) vorgenommen. Als untere Bestimmungsgrenze wird $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ g Cl, $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ g Br und $3{,}0 \cdot 10^{-8}$ g J angegeben; die chemische Ausbeute liegt für alle 3 Elemente über 50%. — Die Ergebnisse der Halogenbestimmungen in 3 auf verschiedenen Wegen gereinigten Si-Proben (Cl < 0,15—2,2 ppm,

Br < 0,02—0,18 ppm und J 0,15—0,38 ppm) sowie die J-Verteilung entlang einem stabförmigen Si-Einkristall (über SiJ_4 gereinigt) werden angegeben.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1428—1430 (1960). The Electrical Communication Laboratory, Musashino, Tokio. K. H. Neeb

Die Analyse eines Reaktorbrennstoffes aus Wismut-Metallegierungen, die in flüssiger Form verwendet werden und 1400 ppm *U-235*, 350 ppm *Magnesium* und 250 ppm *Zirkonium* enthalten, führen L. Newman, T. Prach und H. L. Finston[1] nach folgender *Methode* aus: Die etwa 10^9 Zerfälle/min/g aufweisende Probe (0,2 r/Std/g in 30 cm Entfernung), deren Aktivität hauptsächlich vom Polonium-210 herrührt, wird in 50%iger Salpetersäure gelöst. *Eisen* und *Zirkonium* lassen sich direkt mit 0,5 m 2-Theonyltrifluoracetonlösung in Xylol extrahieren. *Eisen* wird in der organischen Phase photometrisch, *Zirkonium* nach Extraktion mit wäßriger Fluoridlösung spektrographisch bestimmt. — Zur Bestimmung des *Magnesiums* verdünnt man einen aliquoten Teil der Lösung auf das Zehnfache und extrahiert zunächst 3mal mit 0,5 m Tri-isooctylaminhydrochloridlösung in Methyl-isobutylketon das *Wismut* mit dem *Polonium*. Die α-Aktivität der wäßrigen Lösung ist dann auf 100 Zerfälle/min/ml gesunken. Zur Entfernung der Seltenen Erden fällt man Praseodymfluorid aus dieser Lösung aus. Um Magnesium auch von den Alkalien und Erdalkalien zu befreien, wird es an Wismuthydroxid mitgefällt. Die Fällung wird anschließend gelöst und spektrographisch analysiert. — Zur *Uranbestimmung* extrahiert man bei p_H 6—7 den Komplex mit Dibenzoylmethan in Amylacetat, nachdem das Wismut mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (DCTE) maskiert wurde. — *Bestimmung.* Die Probelösung mit 10% Bi in 50%iger Salpetersäure versetzt man mit 10 ml DCTE-Lösung (100 g/l) und fügt bis zur Blaufärbung 2 n Ammoniak zu. Dann gibt man wieder bis zur schwachen Gelbfärbung 1 n Salzsäure zu, versetzt noch mit 2 ml 2 n Ammoniak sowie 1 ml Dibenzoylmethanlösung (1 g in 125 ml Aceton) und extrahiert nach 10 min mit 10 ml Amylacetat. Die Absorption mißt man bei 412 oder 426 nm. Bei weniger als 10 μg Uran extrahiert man nur mit 5 ml Amylacetat und mißt bei 404 nm. Standard- und Blindlösungen werden ebenso behandelt.

[1] Talanta (London) **6**, 55—62 (1960). Brookhaven Nat. Lab., Upton, N. Y. (USA). Klaus Brodersen

Röntgenfluorescenzspektrometrische Bestimmung der Verunreinigungen und Legierungskomponenten in Tantal. Zur Prüfung von Tantal, das als *Behältermaterial für Plutoniumkernbrennstoffe* verwendet werden soll, haben E. A. Hakkila und G. R. Waterbury[1] röntgenfluorescenzspektrometrische Methoden zur Bestimmung von *Molybdän, Niob* und *Zirkonium* im Konzentrationsbereich von 25—2000 ppm, von *Wolfram* (0,5—10%) und von *Thorium* oder *Yttrium* (0,025 bis 10%) ausgearbeitet. Die Verff. benutzten für ihre Untersuchung ein Norelco-Fluorescenzspektrometer mit einer Philips FA-60-Wolframröhre, Lithiumfluoridkristall, Scintillationszähler und Diskriminator. Die Stahlprobenhalter werden mit Paraffin überzogen, um sie vor der Einwirkung der Flußsäure zu schützen. Zur *Molybdän-, Niob-, Zirkonium-* und *Wolframanalyse* wird die abgewogene Probe über Nacht in 48%iger Flußsäure gelöst, auf 2—3 ml eingedampft und mit 35%iger Flußsäure auf 5 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird untersucht, und zwar werden die Verhältnisse der Kα-Linien von Molybdän, Niob und Zirkonium zum Untergrund ausgemessen. Zur Wolframanalyse messen die Verff. das Verhältnis der untergrundkorrigierten Wolfram Lα-Linie zu der etwas langwelligeren Wolfram Lα-Compton-Linie. Zur Trennung der Wolfram-Compton-Linie von der Niob Kα-Linie in 2. Ordnung setzen die Verff. den Diskriminator ein. Außerdem ist in diesem Fall die

Goniometereinstellung wegen der nahen Nachbarschaft der Compton-Linie zur Tantal Lα-Linie sehr kritisch. Zur Yttrium- oder Thoriumanalyse wird eine Probe, die 0,25—5 mg Yttrium bzw. 0,25—7 mg Thorium enthält, in 48%iger Flußsäure und einigen Tropfen Salpetersäure gelöst und 3 mg Thorium oder im anderen Fall 1 mg Yttrium als innerer Standard zugegeben. Die Lösung wird auf 3—5 ml eingedampft, mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt, 5 min zentrifugiert und der Niederschlag mit 2mal 10 ml verd. Flußsäure gewaschen. Nach Zusatz von 4 Tr. konz. Schwefelsäure wird abgeraucht. Die löslichen Sulfate werden mit Wasser auf 5 ml aufgefüllt, dann wird das Verhältnis der Yttrium-Kα- zur Thorium-Lα-Linie gemessen.

[1] Talanta (London) **6**, 46—51 (1960). Univ. of California, Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. M. (USA). F. Rosendahl

Eisen, Stahl. *Bei der manometrischen Kohlenstoffbestimmung in Stahl* nach R. M. Cook und G. E. Speight[1] ergeben sich Schwierigkeiten, wenn man zum Ausfrieren der Kohlensäure flüssige Luft als Kühlmittel benutzt. V. Ramakrishnan[2] berichtet, daß die von ihm verwendete flüssige Luft von —188,5° C (die also bereits beträchtlich an Stickstoff verarmt war) eine störende Kondensation von Sauerstoff in der Kühlfalle verursachte. (Cook und Speight arbeiteten mit flüssigem Sauerstoff.) Zur Vermeidung der Schwierigkeiten gibt Verf. die in Abb. 1 gezeigte Kühlfalle an, die die Mehrfachschlangenkühlfalle von Cook und Speight ersetzt, und modifiziert den Gang der Bestimmung. Nach dem ersten Spülen mit Sauerstoff werden S_1 und S_2 geschlossen und die Falle wird mit flüssiger Luft gekühlt. Der Sauerstoff entweicht dabei durch einen Quecksilberverschluß und unterhält im System vor dem Hahn 1 etwa 50 Torr Überdruck. Hat die Kühlfalle die Temperatur der flüssigen Luft angenommen, erhöht man die Sauerstoffgeschwindigkeit auf den Sollwert und bringt die Probe in die Brennzone. Der Hahn S_1 wird geöffnet und so eingestellt, daß kontinuierlich Gas in die Falle strömt. Ein zweites Gefäß mit flüssiger Luft wird unter das kalibrierte U-Rohr gestellt, Hahn 1 nach der Verbrennungszeit geschlossen und die Kühlfalle durch Öffnen von Hahn 2 über das Meßsystem mit den Pumpen verbunden. In 3—4 min ist der kondensierte Sauerstoff abgepumpt. Die Überführung des ausgefrorenen CO_2 in das Meßsystem und die manometrische Messung gehen dann wie bisher vonstatten.

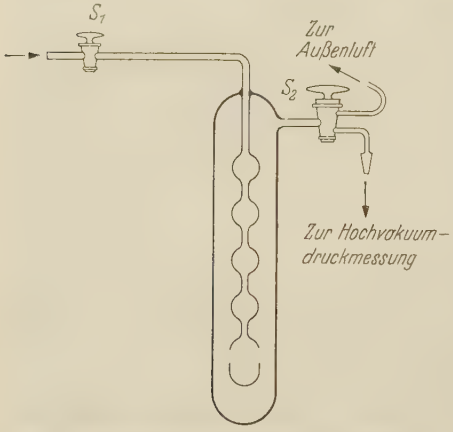


Abb. 1. Abgeänderte Kühlfalle zur CO_2-Ausfrierung nach Ramakrishnan

[1] Analyst **81**, 144 (1956); vgl. diese Z. **155**, 231 (1957). Das Referat enthält eine Abbildung der Apparatur. — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 592—594 (1960). Res. Control Labs., Tata Iron & Steel Co., Jamshedpur (Indien). S. Eckhard

Ultramikromengen Kohlenstoff in Eisen und Eisenlegierungen bestimmen J. Juránek und A. Ambrová[1] nach dem von J. Juránek[2] entwickelten colorimetrisch-chromatographischen Verfahren. Die Probe wird im Sauerstoffstrom verbrannt,

das Verbrennungsgas mit Silicagel von störenden Komponenten (SO_2) befreit, das Kohlenmonoxyd katalytisch oxydiert und das Kohlendioxyd-Sauerstoff-Gemisch durch eine Absorptionslösung (Kalilauge/Phenolphthalein) geleitet, deren Extinktionsänderung gemessen wird. Um die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens (10^{-8} g C) ausnutzen zu können, sind besondere Maßnahmen notwendig. Der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff (20—40 ml/min) wird nach Reinigen in Kalilauge und Bariumhydroxydlösung noch durch eine Silicagel-Säule (10 g Silicagel oder Alusil der Körnung 0,1—0,2 mm) geleitet. Das Quarz-Verbrennungsschiffchen (10—15 mm lang) wird mit dem gegebenenfalls erforderlichen Zinnzuschlag (20—40 mg) im Quarz-Verbrennungsrohr (7 mm ⌀) unter den gleichen Bedingungen erhitzt (Gebläseflamme, 1500—1600° C), unter denen auch die Bestimmung erfolgt. Dann wird das Schiffchen mit der Probe beschickt und zunächst 10 min auf 300° C erwärmt (beheizter Aluminiumblock), um Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zu entfernen. Während dieser vorbereitenden Arbeiten wird der Sauerstoffstrom an der Colorimeterküvette vorbeigeleitet. Dann schaltet man die Küvette ein, wartet, bis sich ein ausreichend kleiner Blindwert eingestellt hat und verbrennt die Probe, was innerhalb 1 min geschehen sein muß. Das Verbrennungsgas durchströmt eine Silicagel-Säule (5 mm ⌀, 50 mm lang, Körnung 0,1—0,2 mm), die katalytische Verbrennungskammer (0,2—0,3 mm Platinfaser, 120 mm lang, 1100° C) und dann 5—7 min lang die Colorimeterküvette. Der Beginn der Desorption des Schwefeldioxyds von der Silicagel-Säule begrenzt die Durchflußdauer durch die Colorimeterküvette. — Eine Bestimmung dauert einschließlich der Vorbereitungen etwa 25 min. Die Streuung liegt bei 10 mg Einwaage und Gehalten von 10^{-4} % C in der Größenordnung von 10^{-5} % C; bei größeren Einwaagen und höheren Gehalten wird eine bessere Genauigkeit erreicht.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2814—2821 (1960). Inst. Erdölforschung, Brno (ČSSR). — [2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2306 (1959). — Chem. Listy **52**, 1289 (1958); vgl. diese Z. **167**, 446 (1959) und dort angegebene weitere Literatur. A. Stetter

Zur Bestimmung von Mikrogrammengen an Bor in Legierungen auf Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Titangrundlage verwendet R. B. Golubcova[1] die photometrischen Methoden mit Arsenazo-2 oder Chromotrop-2B als Farbreagentien. Das Bor entwickelt mit 0,01%iger Chromotrop-2B-Lösung in konz. Schwefelsäure innerhalb 45 min eine für 24 Std beständige violett-blaue Färbung, die eine Bestimmung von Bor in 3 ml Lösung mit einer Empfindlichkeit von 0,07 μg B/ml (Grenzkonzentration 1:20000000) gestattet, wenn nicht mehr als 5 μg Ti^{IV}, 5 μg W^{VI}, 55 μg Mo^{VI}, 75 μg Ni^{II} und 100 μg Fe^{III} anwesend sind. 0,005%ige Lösung von Arsenazo-2 in konz. Schwefelsäure entwickelt die blauviolette Färbung innerhalb 35 min. Die Färbung bleibt ebenfalls 24 Std konstant. Die Empfindlichkeit beträgt etwa 0,1 μg/ml, die zugelassenen Mengen anderer Elemente sind 75 μg Ti^{IV}, 100 μg W^{VI}, 100 μg Mo^{VI}, 125 μg Ni^{II} und 125 μg Fe^{III}. Größere Mengen von Störelementen werden durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode entfernt. — *Ausführung.* Von Legierungen, die Cr, Ni, Co und Fe enthalten, löst man 0,05 g Probe in einem 20 ml-Quarzkolben (mit Rückflußkühler) in 1 ml Schwefelsäure (1:2) unter Erwärmen. Nach dem Abkühlen fügt man 0,5 ml 25%ige frisch hergestellte Ammoniumpersulfatlösung und 0,2 ml 1%ige Silbernitratlösung zu, kocht 15 min, verdünnt mit Wasser und filtriert den Niederschlag (W- und Nb-Säuren). Das Filtrat wird auf 15 ml verdünnt und in die doppelwandige Elektrolysierzelle mit Hg-Kathode übergeführt (Abb. 1), die durch zwischen den beiden Wandungen strömendes Wasser während der Elektrolyse auf höchstens 20° C gehalten wird. Bei einer Elektrolysedauer von 15—20 min werden Ni, Co, Te und Cr aus der

Lösung entfernt (Tüpfelreaktionen als Kontrolle). Danach wird die Lösung — ohne den Strom zu unterbrechen — in einen Quarzbecher übergeführt, mit 2,5 ml 40%iger Natronlauge versetzt und bis zur Koagulation des Niederschlags (Ti, Zr) erhitzt. Nach dem Filtrieren und Waschen des Niederschlages mit 1 ml 1%iger Natronlauge wird das Filtrat durch tropfenweisen Zusatz von kons. Schwefelsäure gegen Kongopapier neutralisiert. Man gibt dann noch 10 ml konz. Schwefelsäure und 2—3 Tr. konz. Salpetersäure (D 1,40) zu und dampft zweimal bis zur 5 min langen Entwicklung dichter Nebel ein. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ml 0,005%ige Carminsäure (oder entsprechende Mengen von Chromotrop-2B oder Arsenazo-2) in konz. Schwefelsäure zu, läßt 4 Std stehen, photometriert bei 575 nm uud wertet mit Hilfe einer Eichkurve oder nach der Methode der Standardzusätze aus. — Von *Titanlegierungen* löst man im Quarzkolben 0,01 g in 1 ml Schwefelsäure (1:3), gibt 0,15 ml 15%ige Ammoniumpersulfatlösung zu, kocht 20 min, kühlt die klare Lösung ab, verdünnt mit wenig Wasser und fügt 2,5 ml 40%ige Natronlauge zu. Man erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Koagulation des Niederschlages, filtriert unter Zusatz von etwas Filterschleim, wäscht mit 1 ml 1%iger Natronlauge, gibt zum Filtrat 7 ml konz. Schwefelsäure und 5 Tr. konz. Salpetersäure, erhitzt bis zum 5 min dauernden Entweichen von Schwefelsäurenebeln und läßt abkühlen. Dann versetzt man mit 2 ml 0,025%iger Lösung von Carminsäure oder 3 ml 0,01%iger Lösung von Chromotrop-2B oder 3 ml 0,005%iger Lösung von Arsenazo-2 in konz. Schwefelsäure und photometriert.

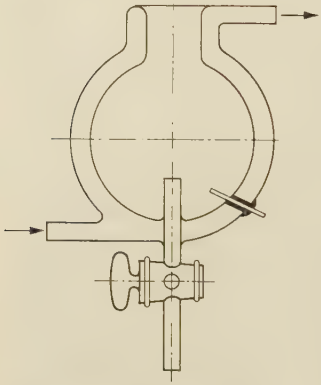


Abb. 1. Elektrolysierzelle mit Hg-Kathode nach Golubcova

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 481—486 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Metallurg. Inst., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. O. Gautsch

Über die spektralanalytische Bestimmung von Beimengungen in Iridium und Rhodium berichten A. A. Kuranov, V. D. Ponomareva und N. I. Čencova[1]. Sie bestimmen gleichzeitig Pt, Pd, Au, Ru, Ir bzw. Rh, Si, Fe, Cu, Al, Pb, Ba und Ni, indem sie als Analysenstandard aus Metallpulvern hergestellte Vergleichssubstanzen verwenden. Diese Standardproben werden durch Mischen von Metallpulvern bzw. Oxydpulvern gewonnen (sehr genaue Beschreibung in dieser Arbeit) und stehen bezüglich der Genauigkeit der Zusammensetzung den aus titrierten Lösungen durch Eindampfen erhaltenen Standarden nicht nach. 0,1 g der pulverförmigen Iridiumprobe wird gut vermengt mit 0,05 g spektralreinem Graphit bei 4000—5000 kg cm^2 zum Preßling verwandelt. Gleiches gilt für Rhodium. Zur Anregung dient der Wechselstrombogen (8 A), zur Aufnahme des Spektrums der Spektrograph KS-55, die Aufnahmezeit beträgt 60 sec, sowohl die Probe als auch der Standard werden 3mal photographiert. Die Analysenlinien sind in einer Tabelle angegeben. Die mittleren relativen Fehler der Einzelmessung liegen für alle Elemente zwischen ± 6 und ± 21%. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist gut. Die Empfindlichkeit der Rhodiumbestimmung in Iridium beträgt 0,01%, für andere Elemente Tausendstel von Prozenten. Die Empfindlichkeit der Iridiumbestimmung in Rhodium liegt bei 0,1%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 476—480 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
O. Gautsch

Die Bestimmung kleiner Iridiumgehalte in Platin führen L. S. Jowanovitz, F. B. McNatt, R. E. McCarley und D. S. Martin jr.[1] mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse durch. Es können noch 0,04 ppm Ir mit einer Standardabweichung von 10% bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Die im Reaktor bestrahlte Platinprobe (50—100 mg) wird in Königswasser gelöst und mehrfach mit Salzsäure eingedampft. Nach Zusatz einer gemessenen Menge Ir-Träger (30—50 mg) extrahiert man das bei der Bestrahlung aus Pt gebildete ^{199}Au aus 6 n salzsaurer Lösung mit Äthylacetat. [Dabei sind die Ir-Verluste geringfügig (0,3%).] Anschließend wird Ir nach der Methode von R. Gilchrist und E. Wichers[2] als $Ir(OH)_4$ gefällt, der Niederschlag über ein Filterscheibchen (19 mm ⌀) abgesaugt und zur Messung auf ein Al-Schälchen gebracht. Zur Kontrolle der Vollständigkeit der Fällung wird diese nach nochmaligem Zusatz von 40 mg Ir-Träger zweimal wiederholt und die Niederschläge wie der erste zur Messung präpariert. 99% des Iridiums gehen bei sorgfältiger Durchführung der Fällung in den $Ir(OH)_4$-Niederschlag. Schließlich wird noch aus einem aliquoten Anteil des Pt-haltigen Filtrats das Pt durch Reduktion gefällt und ebenfalls gemessen. — Als Aktivierungsstandard wird wasserhaltiges Ir(IV)-Oxyd, dessen Ir-Gehalt colorimetrisch bestimmt wurde, zusammen mit der Analysenprobe bestrahlt; ein aliquoter Anteil des in Bromwasserstoffsäure gelösten Standards wird zur Messung auf einem 19 mm-Filterscheibchen eingetrocknet. Der Selbstabschirmungseffekt der Ir-Standards bei der Neutronenbestrahlung ist bei Ir-Mengen unter 6 mg vernachlässigbar ($< 5\%$). — Versuche, die bei der Bestrahlung entstehende ^{195m}Pt-Aktivität als inneren Standard zu verwenden, zeigten, daß die ^{195m}Pt-Bildung viel stärker als die ^{192}Ir-Bildung von Schwankungen des Neutronenspektrums abhängig ist und sich als Standard nicht eignet. — Die Aktivitätsmessung wird unter einem NaJ(Tl)-Kristall vorgenommen, an den ein auf den γ-Photopeak des ^{192}Ir bei 300 keV eingestelltes Einkanal-Spektrometer angeschlossen ist. — Auf Grund der Untersuchungen wurde festgestellt, daß die wirksamste Operation zur Reinigung der Pt-Salze von Ir-Spuren die fraktionierte Kristallisation als K_2PtBr_6 ist.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1270—1272 (1960). Inst. Atomic Res., Dep. Chem., Iowa State Univ., Ames (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **57**, 2565 (1935); vgl. diese Z. **109**, 123 (1937). K. H. Neeb

Eine chelatometrische Titration des Bariums neben Calcium und Strontium in Mineralen nach Abtrennung als Bariumchromat beschreibt A. de Sousa[1]. — *Arbeitsweise.* 0,5 g Erz werden in 10 ml Salzsäure (1:1) unter Kochen gelöst, 4—5 ml konz. Salpetersäure zugefügt und auf Säurefreiheit eingedampft. Nach dem Abkühlen wird in 20 ml Salzsäure (1:1) unter Erwärmen gelöst, filtriert und das Filter mit warmer verd. Salzsäure und heißem Wasser gewaschen. Säureunlösliche bariumhaltige Rückstände werden nach Veraschen des Filters in einer Alkalicarbonatschmelze ($Na_2CO_3 + K_2CO_3$, 1:1) zu $BaCO_3$ aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Wasser digeriert, filtriert und mit verd. Ammoniak gewaschen. Das unlösliche $BaCO_3$ wird in Salzsäure gelöst und mit dem ursprünglichen Säureaufschluß vereinigt. Bei säureunlöslichen Erzen wird die Probe mit der 6fachen Menge Alkalicarbonat aufgeschlossen. Das entstandene $BaCO_3$ wird wie oben erwähnt gewaschen und in Salzsäure gelöst. Die bei den Aufschlüssen erhaltenen Lösungen werden auf ein Volumen von 200—300 ml eingedampft und bis zum Auftreten des Ammoniakgeruches mit konz. Ammoniak versetzt. Bei 70° C wird das Barium mit 0,25 m $K_2Cr_2O_7$-Lösung unter Rühren ausgefällt (geringer Bichromatüberschuß: schwache Gelbfärbung der überstehenden Lösung). Nach 1—2 Std Stehen auf dem Wasserbad wird durch einen Glassintertiegel filtriert und 5mal mit Äthanol-Wasser (1:9) bei geringem Saugen gewaschen. Der Filterrückstand wird in 100 ml Salzsäure

(1:1), die 2 g KJ enthält, gelöst und nach 10 min (vollständige Lösung) in einem 1 l-Meßkolben aufgefüllt. Man teilt nun die Lösung in zwei 500 ml-Proben, fällt das Chrom mit Ammoniak aus, filtriert ab und wäscht das Hydroxid mehrmals mit heißem Wasser aus. Die mit den Waschlösungen jeweils vereinigten Filtrate werden auf 200 ml eingedampft. Eine Probe wird auf das doppelte Volumen mit Äthanol verdünnt und mit 2—3 Tr. 0,1% Metallphthaleinlösung (in Wasser + einige Tropfen Ammoniak) pro 100 ml Lösung und 2 ml konz. Ammoniak versetzt. Nun titriert man schnell mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Verschwinden der roten Färbung, ohne daß eine $BaCO_3$-Fällung auftritt. Etwa ausgefallenes $BaCO_3$ löst sich nur langsam am Ende der Titration wieder auf: in solch einem Falle wird die zweite Probe analog titriert, nur daß der größte Teil der benötigten ÄDTA-Lösung vor Zugabe des Äthanols zugefügt wird; nur wenige Milliliter werden dann zum Erreichen des Endpunktes benötigt. Analysendauer: 7—8 Std. In 85 Analysen von bariumhaltigen Mineralen sind sowohl nach der beschriebenen wie nach der gravimetrischen Methode übereinstimmende Resultate erzielt worden.

[1] Chemist-Analyst **49**, 75—76 (1960). Fac. Sci., Univ. Lissabon (Portugal).

R. Hönigschmid-Grossich

Für die Bestimmung von Kieselsäure in Mineralien und schwer aufschließbarem Material empfehlen C. B. Belcher und L. B. Skelton[1] eine neue Aufschlußmethode mit Natriumperoxid im Platintiegel. — *Arbeitsweise.* 50 mg des feingepulverten Materials (240 B.S.) mischt man im Pt-Tiegel mit Hilfe eines Pt-Drahtes mit 1 g Natriumperoxid. Man bedeckt das Gemisch mit 0,5 g Natriumperoxid und läßt 10 min bei 500° C (nicht höher) sintern. Der abgekühlte Tiegel wird mit einem Deckel versehen und halb mit Wasser gefüllt. Nach Abklingen der Reaktion und Abkühlen setzt man 5 ml 25%ige Schwefelsäure zu und überführt den Inhalt des Tiegels in eine 200 ml-Plastikflasche, die 25 ml 5%ige Schwefelsäure und 15 ml Wasser enthält. Der Tiegel wird mit 15 ml heißer 5%iger Schwefelsäure nachgespült und mit einem Gummiwischer völlig geleert. Die Flasche erhitzt man im Wasserbad auf 90° C, versetzt tropfenweise mit 3,6%iger Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung und entfärbt gerade mit 0,3%iger Wasserstoffperoxidlösung. Nach dem Abkühlen wird in einer Polyäthylenflasche auf 1 Liter verdünnt. 10 ml-Anteile dieser Lösung werden in mit Chromschwefelsäure gereinigten Meßkolben, die eine Nacht mit Schwefelsäure-Salpetersäure (1:1) gestanden haben, mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 5 ml 1,5%iger Ammoniummolybdatlösung und nach 10 min mit 5 ml 8%iger Weinsäurelösung und 2 ml Reduktionslösung versetzt. Man füllt auf 100 ml auf und mißt nach 1 Std die Absorption bei 813 nm in 2 cm-Zellen. Das Beersche Gesetz ist von 8—34% Si gültig. — *Reduktionslösung.* Man löst 0,70 g Natriumsulfit in 20 ml Wasser und löst darin 0,15 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure auf. Dann gibt man eine Lösung von 9,0 g Natriummetabisulfit in 180 ml Wasser zu und mischt gut durch. Die Lösung ist jede Woche frisch anzusetzen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 567—570 (1960). The Broken Hill Proprietary Comp. Ltd., Central Res. Labs., Shortland, NSW (Australien).

Margot Zimmermann

Die bei der Gewinnung von Uranmetall anfallende Magnesiumfluoridschlacke untersucht J. McKend[1] komplexometrisch auf *metallisches und gebundenes Magnesium.* Das *gesamte Mg* wird aus der Schlacke mit ammoniakalischer ÄDTA-Lösung von p_H 10 herausgezogen und dann mit ÄDTA titriert. In einem zweiten Arbeitsgang wird dann in Gegenwart von Kaliumdichromat mit verdünnter Essigsäure nur das *Magensiumoxid* aus der Schlacke extrahiert; in der so behandelten Schlacke wird das zurückgebliebene *metallische Magnesium* ebenfalls komplexometrisch

bestimmt. Der Oxidgehalt resultiert aus der Differenz der beiden Bestimmungen. Störende Ionen gemäß der Zusammensetzung der untersuchten Schlacke (Fe, Al, U, F) werden vor der Titration entfernt. — *Arbeitsweise. Gesamtmagnesium.* Genau 1 g Schlacke (60 mesh) wird mit 25 ml 0,1 m ÄDTA- und 10 ml Pufferlösung (60 g NH_4Cl in 200 ml H_2O lösen, 570 ml konz. Ammoniak zufügen und auf 1 l auffüllen) 20 min gekocht und nach dem Abkühlen mit Ammoniak auf p_H 10 gebracht. Man filtriert (Whatman Nr. 42) und wäscht mit möglichst wenig Pufferlösung. Zum Filtrat fügt man 20 ml 50%ige Schwefelsäure und erhitzt bis zur beginnenden Verkohlung der organischen Substanz. Man läßt abkühlen, fügt 10 ml konz. Salpetersäure zu, erhitzt wieder, bis alle organische Substanz oxydiert ist und engt zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit 10 ml Pufferlösung versetzt und zur vollständigen Koagulation der Fällung (Ammoniumdiuranat, Hydroxide von Al und Fe) erhitzt. Man filtriert (Whatman Nr. 31), wäscht mit heißer, 1%iger NH_4Cl-Lösung, bringt das Filtrat mit Ammoniak auf p_H 10, fügt 2 ml 10%ige KCN-Lösung und 0,5 g Eriochromschwarz T-NH_4Cl-Gemisch (1:1000) zu und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung auf Farbumschlag von Rosa nach Blau. — *Metallisches Magnesium.* Eine gleiche Einwaage wird 1 min mit 15 ml 10%iger $K_2Cr_2O_7$-Lösung unter Zugabe von 1 Tr. Netzmittel gerührt. Dann gibt man 50 ml 1 n Essigsäure zu, rührt 20 min mechanisch, filtriert (Whatman Nr. 42), wäscht den Rückstand mit Wasser chromfrei, überführt Rückstand und Filter in ein 250 ml-Becherglas und gibt 25 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und 10 ml Pufferlösung zu. Man zerrührt das Papier, läßt 20 min sieden, gibt nach Abkühlen wieder 10 ml Pufferlösung zu und filtriert vom Unlöslichen ab. Dann wird im Filtrat die organische Substanz zerstört und die komplexometrische Titration wie oben durchgeführt. Die Standardabweichung für die Summenbestimmung betrug 0,076 bei 3,07% Mg und 0,027 bei 0,77% Mg, für die Bestimmung des MgO aus der Differenz betrug sie 0,13 bei 3,83% MgO.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1193—1196 (1960). Eldorado Mining Refining Ltd., Tunneys Pasture, Ottawa, Ont. (Canada). S. Eckhard

Über ein Verfahren zur Bestimmung von freier Schwefelsäure in Kesselablagerungen berichten B. G. Balašov und E. Ja. Chyrak[1]. 0,2 g des zerkleinerten Probegutes werden in einem Schiffchen in ein horizontal liegendes Quarzrohr eingeschoben, das in einem Röhrenofen auf 380° C erhitzt wird. Die entweichenden Schwefelsäuredämpfe werden mit Hilfe eines Luftstromes (40 ml/min) in ein mit 0,3%iger Na_2CO_3-Lösung gefülltes Absorptionsrohr gesaugt. Nach 10—15 min langem Erhitzen auf 380° C nimmt man den Apparat auseinander und bestimmt das Sulfation in der Absorptionslösung gewichtsanalytisch. Unter den Versuchsbedingungen besteht keine Gefahr, daß vorhandene Metallsulfate (Eisen-, Aluminiumsulfat) zersetzt werden und die Resultate erhöhen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1080—1082 (1960) [Russisch]. O. Gautsch

Die Anwendung der Neutronenbremsung zur Bestimmung der Feuchtigkeit von Schüttgütern empfehlen A. K. Val'ter und M. L. Gol'din[1,2]. Die zugrunde liegende Idee bestand darin, daß der Fluß langsamer Neutronen, der eine Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes des untersuchten Materials darstellt, mittels eines Scintillationsdetektors gemessen und registriert wurde. An trockenem Formsand, der künstlich auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt gebracht wurde, wurde die Reproduzierbarkeit der Zählraten gemessen. Der Fehler lag in der Regel unter 0,5 Gew.-%. Strahlenquelle und Scintillationsdetektor waren vollständig mit dem Untersuchungsmaterial umgeben. Als Neutronenquelle diente Po-Be mit 1 c ^{210}Po ($2{,}5 \cdot 10^6$ Neutronen/sec). Der Formsand befand sich im

Zwischenraum zweier verschieden großer Eisenzylinder. Die Po-Be-Quelle und der Detektor wurden im Inneren des kleineren Zylinders untergebracht. Die Untersuchungen ergaben, daß die Zählrate bei konstanter Feuchtigkeit des Gutes mit von 10 cm zunehmender Formsandschichtdicke ansteigt und schließlich konstant bleibt. Durch Interpolation der erhaltenen Werte für Formsand wurde folgende empirische Abhängigkeit der Zählrate vom Feuchtigkeitsgehalt ermittelt: $I = 1225 + 4W + 1219W^2 - 1{,}53W^3 + 0{,}1W^4$ (W = Feuchtigkeit in Gew.-%). Nach J. L. Putman[3] sind die Meßergebnisse von der Gegenwart anderer Elemente mit $Z > 5$ (außer starken Neutronenabsorbern), sowie von Absorberdichte oder -masse unabhängig. Daher sind die Ergebnisse auf andere Schüttgüter übertragbar, wenn man eine Korrektur hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes anbringt.

[1] Kernenergie **3**, 801—802 (1960). — [2] Siehe dazu auch Kühn, W.: Atompraxis **5**, 133, 335 (1959); vgl. diese Z. **172**, 227 (1960); **175**, 158 (1961). — [3] Putman, J. L.: Development in Thickness Gauges and Allied Instruments PUAE P/463 22C, XV (1955). H. Hönigschmid-Grossich

Zur Analyse von Gemischen aus Natriumaluminat und Natronlauge titriert man nach Untersuchungen von E. Boeck, G. Keil und G. Kunz[1] die 0,01—0,05 m Probelösung mit 0,1 n Salzsäure bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung durch Aluminiumhydroxid. Die jetzt verbrauchten Milliliter Salzsäure sind der Menge an freier Natronlauge äquivalent. Man titriert nun nach Zugabe von Phenolphthalein als Indicator bis zum Verschwinden der Rotfärbung weiter und erhält aus der Zahl der nunmehr verbrauchten Milliliter Salzsäure die Gesamtnatronlauge der Probe. Der Aluminiumgehalt ist der Differenz beider Titrationsendpunkte äquivalent.

[1] Chem. Techn. **12**, 600 (1960). T. H. Dresden. Klaus Brodersen

Bestimmung von Verunreinigungen und Beimischungen in Titan(IV)-chlorid und Titanweiß. V. Procházková, J. Dvořák, Z. Řezáč und V. Novobilský[1] empfehlen folgende Methoden. Von den dem Titanweiß (TiO_2) häufig zugesetzten Beimischungen werden Antimon und Zink polarographisch, Aluminium colorimetrisch, Silicium gravimetrisch und der wasserlösliche Gehalt an Natrium und Kalium flammenphotometrisch bestimmt. — *Analyse von $TiCl_4$.* Alle verunreinigenden Elemente (V, Cr, Fe, Al, Mn, Cu, Mo) werden spektrographisch mit einem relativen Fehler von $\pm 10\%$ im Bereich von 0,05—0,001% erfaßt. Die Proben werden in dünnwandige Glaskölbchen (Oleumkugeln) eingewogen, die anschließend in einem verschlossenen, mit der dreifachen Menge Schwefelsäure (1 + 3) gefüllten Pulverglas zerstört werden. Auf diese Weise lassen sich Proben mit Siliciumgehalten bis zu 1% aufbereiten. 2 ml der erhaltenen klaren Lösung werden in einer Schale mit 1 g Natriumkaliumcarbonat und 1 g gepulverter Kohle innig vermischt und unter der Infrarotlampe getrocknet. 30 mg der getrockneten, zerriebenen Probe werden in die Bohrung (6 mm tief, 3 mm ⌀) der unteren Kohleelektrode (Anode, Form nach Harvay[2]) gebracht und bei einem Elektrodenabstand von 6 mm im Gleichstromlichtbogen (9 Amp.) gleichmäßig und vollständig verdampft (Dauer 3 min). Die zur analytischen Auswertung verwendeten Linien sind: V 3183,98; 3185,40; Cr 4254,35; Mn 4033,07; 2798,27; Fe 3020,64; Al 3092,71; Cu 3273,96; Mo 3170,35. Die Standardproben werden auf analoge Weise aus reinem $TiCl_4$ bereitet, dem bekannte Mengen der zu untersuchenden Elemente zugegeben werden. — *Analyse von Titanweiß. Antimonbestimmung.* 0,1 g Rutilweiß werden in 1 g $NaHSO_4$ geschmolzen. Die Schmelze wird in 5 ml 1 n Salzsäure gelöst. Nach Zugabe von 12,5 ml 2 n Perchlorsäure, 0,5 ml 0,25%iger Gelatinelösung und Auffüllen mit Wasser auf 25 ml wird unter Anwendung der Methode des Standard-

zusatzes von 0 V beginnend polarographiert. — *Zinkbestimmung.* Die Schmelze von 0,2 g Rutilweiß in 2 g $NaHSO_4$ wird in 10 ml 10%iger Weinsäure gelöst, die Lösung mit 1 n Natronlauge auf p_H 7 eingestellt und der nach Zugabe einer wäßrigen Lösung von Diäthyldithiocarbaminat entstandene Niederschlag mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff dreimal ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs werden zum Rückstand Schwefel- und Salzsäure zugesetzt, und so wird erneut zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in einer gerade zur Lösung ausreichenden Menge an Salzsäure gelöst. Die polarographische Bestimmung erfolgt von 0,8 V an unter Anwendung der Methode des Standardzusatzes im üblichen ammoniakalischen Ammoniumchloridpuffer[3]. — *Aluminiumbestimmung*[4]. 0,1 g Rutilweißprobe wird mit 1 g $NaHSO_4$ geschmolzen, die Schmelze in 1 n Salzsäure gelöst und das anwesende Titan mit einer wäßrigen Kupferronlösung ausgefällt. Nach mehrmaliger Extraktion des Titankupferronats mit 50 ml Äther wird in der wäßrigen Phase das Aluminium mit verd. Ammoniak ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Aluminiumhydroxydniederschlages wird dieser verascht, ausgeglüht und der Glührückstand mit genau 0,4 g $NaHSO_4$ geschmolzen. Die Schmelze wird in Salzsäure gelöst, und in einem aliquoten Anteil der Lösung wird das Aluminium nach Zugabe von Thioglykolsäure mit Eriochromcyanin R unter Verwendung des Filters S 53 photometrisch bestimmt. — *Siliciumbestimmung.* 1 g Rutilweiß wird in 7 g $KHSO_4$ geschmolzen. Nach dem Abrauchen der Schmelze mit 15 ml Schwefelsäure wird die entstandene teigartige Substanz in 200 ml siedendem Wasser aufgenommen. Die ausgeschiedene Kieselsäure ist praktisch rein. — *Bestimmung des wasserunlöslichen Na- und K-Gehaltes.* Man kocht 1 g Rutilweißprobe mit 100 ml redest. Wasser 5 min lang, filtriert oder zentrifugiert und verwendet das klare Filtrat zur flammenphotometrischen Na- und K-Analyse.

[1] Chem. Techn. **12**, 409—412 (1960). Forschungsinst. f. anorg. Chemie, Ústí nad Labem (ČSSR). — [2] Beintema, I., u. I. Kroonen: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 345; vgl. diese Z. **150**, 194 (1956). — [3] Kolthoff, I. M., u. J. J. Lingane: Polarography, Bd. II, 1952. — [4] Richter, F.: Diese Z. **127**, 113 (1944).

R. Fresenius

Zur Bestimmung von Nickel-, Kupfer- und Manganspuren in Natriumtriphosphat verwenden S. Forberg und S. Lundgren[1] die *Neutronen-Aktivierungsanalyse.* Da hierbei auch ^{24}Na und ^{32}P entstehen, welche bei der *γ-Scintillations-Spektrometrie* die Peaks von ^{65}Ni und ^{56}Mn (und ^{64}Cu; d. Ref.) verdecken, trennen die Verff. die Ionen der Übergangselemente mit Hilfe des Ionenaustauschers „Dowex A-1" ab. Der Austauscher enthält als aktive Gruppen die Nitrilodiessigsäure. Er eignet sich deshalb besonders für die Entfernung von Spuren mehrwertiger Kationen aus Lösungen, die viel einwertige Kationen enthalten.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1202—1203 (1960). Div. Physic. Chemistry, Royal Inst. Techn., Stockholm 70 (Schweden). Klaus Brodersen

Eine neue Methode zur Bestimmung von Natriumhydroxid in Natriumhypochlorit beschreibt G. Oplinger[1]. — *Arbeitsweise.* 50 ml Bariumchloridlösung (100 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$/1 l) und 30 ml 3%ige Wasserstoffperoxidlösung werden in ein Becherglas von 250 ml gegeben. Sodann neutralisiert man mit 0,1 n Natronlauge bis p_H 7,5 (p_H-Meter), fügt 10,0 ml Probelösung zu, rührt 1 min kräftig und titriert mit eingestellter 0,1 n Salzsäure bis p_H 7,5 (ebenfalls unter Verwendung des p_H-Meters). — Die beschriebene Methode soll die bisher gültige AOAC-Methode ersetzen. Verf. vergleicht und diskutiert Analysenresultate, die nach der alten und neuen Methode gefunden wurden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 346—349 (1960). Allied Chem. Corp., Solvay Process Div., Syracuse, N.Y. (USA). R. Fresenius

Barium- und Strontiumspuren in NaCl- und KCl-Kristallen erfaßt J. Trnka[1] mit Hilfe der polarographischen Differentialmethode. Bei dieser befinden sich die Depolarisatoren in gleichen Konzentrationen in zwei elektrolytischen Gefäßen in Differentialanschluß. Die Depolarisatoren äußern sich in der Differentialaufzeichnung nicht, da sich die ihnen entsprechenden Ströme kompensieren. Die Kurven der nur in einer der Lösungen vorhandenen Depolarisatoren können aber bei erhöhter Empfindlichkeit verzeichnet werden. Als polarographische Gefäße dienen kleine Bechergläser mit einer am Boden befindlichen Quecksilberschicht (Anode). Durch Betätigung eines elektromagnetischen Klopfers wird ein synchrones Tropfen des Quecksilbers aus den Capillaren erzielt (Tropfendauer ~0,7 sec). — *Ausführung.* Je 2 ml Lösung, die genau 1 g Reinsalz/5 ml Wasser bzw. 1 g Salz + Ba^{++} (Sr^{++})-Spur/5 ml Wasser enthalten, werden in die polarographischen Gefäße einpipettiert und mit 5 Tr. 0,5%iger Gelatinelösung versetzt. Die Bestimmung wird mit der Methode der Standarddosierung durchgeführt. Zuerst wird die Differentialkurve der hergestellten Lösung registriert, dann wird in das die Salzlösung mit der Verunreinigung enthaltene Gefäß eine geeignete Menge Standardlösung gegeben. In das andere Gefäß kommt die gleiche Menge Wasser. Aus dem Verhältnis der Stufenhöhen kann die Konzentration der Elemente im Kristall berechnet werden. Das Halbwellenpotential der Ba-Welle beträgt —1,92 V. Es können noch $1 \cdot 10^{-5}$ Mol Ba/1 Mol Salz erfaßt werden. Die Sr-Welle ist schwächer entwickelt. Sie beginnt bei einem nur wenig negativeren Potential und ist mehr in die Länge gezogen. Die Bestimmungsgrenze ist um eine Größenordnung niedriger als beim Ba. Ba und Sr können nicht nebeneinander bestimmt werden.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2232—2234 (1960). Inst. techn. Physik., Akad. Wiss., Prag (ČSSR). R. Hönigschmid-Grossich

Verschiedene Methoden zur Bestimmung des Carboxylgehaltes von Cellulose und oxydierter Cellulose vergleichen J. A. Epstein und M. Lewin[1] im Hinblick auf Reproduzierbarkeit, Zeitverbrauch, Substanzmenge und apparative Erfordernisse. Die gebräuchlichen Methoden lassen sich in 3 Gruppen einteilen. 1. Die Cellulose wird mit einem Salz (Natriumchlorid, Calciumacetat) umgesetzt, das freigesetzte Anion wird bestimmt. 2. Die Cellulose wird mit einem Salz (Methylenblauhydrochlorid, Silber-o-nitrophenolat) umgesetzt, das überschüssige Kation wird bestimmt. 3. Direkte Bestimmung des adsorbierten Kations an der Faser (Methylenblau aus einer Lösung seines Hydrochlorids). Diese letzte Methode wird als völlig unzureichend bezeichnet, während 8 untersuchte Methoden aus den ersten beiden Gruppen je nach den Erfordernissen gute Ergebnisse liefern. Die genaueste aber langsamste Methode ist die nach D. Ant-Wuorinen und A. Visapaa[2]. Die Probe wird durch Waschen mit CO_2-gesätt. Wasser sorgfältig entascht, im Schüttelgefäß unter N_2 mit 100 ml NaCl-Lösung umgesetzt und elektrometrisch automatisch mit 0,01 oder 0,001 n Natronlauge zurücktitriert (Gruppe 1). Empfehlenswert sind außerdem 2 Methoden der Gruppe 2, nämlich die Methylenblau-Absorptionsmethode und colorimetrische Bestimmung des Methylenblaus nach G. F. Davidson[3] und die Silber-o-nitrophenolat-Methode nach G. F. Davidson und T. P. Nevell[4]. Das überschüssige Silber wird hier mit Kaliumthiocyanat titriert. Die übrigen Methoden zeigen geringere Genauigkeit, reichen aber für Routinebestimmungen ebenfalls aus.

[1] Textile Res. J. **30**, 652—655 (1960). Inst. Fibres a. Forest Prod. Res., Ministry Commerce Ind., Jerusalem (Israel). — [2] Paperi ja puu (Paper and Timber) **5**, 3 (1954). — Suomen Kemistilehti, Ser. A, **31**, 90 (1958); vgl. diese Z. **163**, 450 (1958). — [3] J. Textile Inst. **39**, T65 (1948). — [4] J. Textile Inst. **39**, T93 (1948).

Margot Zimmermann

Die Anwendbarkeit der Ameisensäuremethode zur Bestimmung von Zellstoff, Stärke und Protein in landwirtschaftlichen Produkten untersuchen E. Lehmann und H. Birsgal[1]. — *Analysengang.* 1 g des feingepulverten Materials wird mit 50 ml Äther 1 Std einer Schnellextraktion im Schleuderglas unterworfen. Nach Abschleudern (10 min) wiederholt man die Entfettung noch zweimal. Die vereinigten und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Rückstände werden mit Ameisensäure aufgeschlossen. Hierbei gewinnt man den *Formylzellstoff*, die *Formylstärke* und das *Formylprotein*. Das Verfahren entspricht weitgehend der von E. Lehmann und U. Nieschalk[2] beschriebenen Methode. — Zur Anwendung des Verfahrens auf bestimmte Substanzen werden spezielle Arbeitsvorschriften gegeben, und zwar für *Erbsmehl*, *Buschbohnenmehl* (mittlerer Stärke- und Proteingehalt), *Weißkohl*, *Gerstenstroh* (hoher Zellstoffgehalt), *Roggenvollkornmehl*, *Weizenmehl*, *Kartoffeln* (hoher Stärkegehalt) und *Sojamehl* (hoher Proteingehalt). Bei fast allen Substanzen wurde auch der Gehalt an niedermolekularen Stoffen bestimmt. — Alle Ergebnisse zeigen, daß die Ameisensäuremethode im Gegensatz zu den alten Methoden mit größerer Sicherheit 100% bei einer summarischen Zusammenfassung der einzelnen Stoffkomponenten erreichen läßt.

[1] Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **88**, 1—13 (1960). Inst. Pflanzenernähr., Bodenchem., Bodenbiol., Techn. Univ., Berlin. — [2] Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **72**, 33 (1956); vgl. diese Z. **153**, 374 (1956). — Vgl. auch diese Z. **182**, 119 (1961). Annemarie Hollstein

Die wechselseitigen Störungen bei der spektrochemischen Bestimmung von Additiven in Schmierölen. E. L. Gunn[1] hat eine umfangreiche Untersuchung nach statistischen Methoden angestellt, um die gegenseitige Beeinflussung von *Calcium*, *Barium*, *Zink* und *Phosphor* bei der spektrochemischen Analyse von Schmierölen zu ermitteln. Die Untersuchungen wurden mit einem Quantometer der ARL und dem Anregungsgerät 4700 derselben Firma durchgeführt. Der Verf. arbeitet nach der „porous cup"-Methode bei 3 mm Elektrodenabstand; die Entladungsparameter sind: Oscillierende Hochspannungsentladung mit 120 V Primärspannung, Kapazität 0,007 μF und Induktivität 820 μH. Bei 40 μ Eintrittsspaltbreite, 5 sec Vorfunkzeit und etwa 40 sec Integrierzeit werden die Intensitäten der Linien P: 2149,1, Ba: 2335,3, Ca: 3179,3 und Zn: 3345,0 Å gemessen. Die Untersuchungen werden an einem Öl durchgeführt, dem Barium, Calcium und Zink als Naphthenate und Phosphor als Tritolylphosphat in bekannten wechselnden Mengen zugesetzt worden sind. Der Bereich für Phosphor liegt zwischen 0,02 und 0,2% und für die anderen Elemente zwischen 0,1 und 0,6%. Die Eichung erfolgt nach Eichproben, bei denen jeweils nur ein Element in derselben metallorganischen Verbindung dem gleichen Grundöl zugesetzt wurde. Die statistische Auswertung der Versuchsreihen liefert für jedes Element eine Korrekturformel, die den Störeinfluß der anderen Elemente eliminiert, wenn die Elemente im zu untersuchenden Öl im gleichen Bindungszustand vorliegen. Liegen die Additive in anderer Form vor, so versagen die Korrekturformeln teilweise. Der Einfluß der Viscosität des Öles auf die Analyse ist in der hier benutzten Versuchsanordnung verhältnismäßig gering. Dagegen zeigt sich, daß die Größe der noch verbleibenden Störung durch verschiedene Bindungsformen von den Entladungsparametern abhängt, und der Verf. empfiehlt, die, bezüglich der Störung, optimalen Entladungsparameter experimentell zu ermitteln.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1449—1455 (1960). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex. (USA). F. Rosendahl

Octylphenoxyäthanolverbindungen (OPA) in Benzinen können nach R. M. Sherwood und F. W. Chapman jr.[1] leicht abgetrennt und dann IR-spektroskopisch bestimmt werden. Zur Abtrennung der OPA-Verbindung dampft man 50 ml

Benzin auf ungefähr 5 ml ein und bringt unter Ausspülen mit Tetrachlorkohlenstoff den Rückstand auf eine 7 cm lange Aluminiumoxid-Säule. Dann wird zunächst mit 30 ml Tetrachlorkohlenstoff und anschließend mit 15 ml Pyridin-Tetrachlorkohlenstoffgemisch (1 : 19) ausgewaschen. Damit werden außer OPA sämtliche Bestandteile des Benzins eluiert. Die OPA-Komponente wird dann mit 8—10 ml Isopropylalkohol-Tetrachlorkohlenstofflösung (1 : 4) ausgewaschen. Man vertreibt auf einem Dampfbad das Lösungsmittel, überführt den Rückstand quantitativ in ein Meßkölbchen und füllt mit Schwefelkohlenstoff auf 2 ml auf. Das IR-Spektrum wird dann in 1 mm-Kochsalzküvetten gegen Schwefelkohlenstoff von 7,5—11 μ gemessen und die Absorption bei 8 μ nach dem Grundlinienverfahren ausgewertet. Die mitgeteilten Ergebnisse sind sehr befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1131—1132 (1960). Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa. (USA). H. Specker

Zur schnellen Bestimmung von Schwefel in Heizölen, die in der Stahlindustrie verwendet werden, haben W. B. Boyes und H. C. Wilkinson[1] zwei für die Untersuchung fester Brennstoffe benutzte Verfahren abgeändert. *1. Verbrennung in der Calorimeterbombe*[2]. Um den hohen Blindwert des Verfahrens auf Grund der Bildung von nitrosen Gasen herabzusetzen, wird die Bombe mit Sauerstoff von 30 at gefüllt, der Druck auf 1 at vermindert und dann wieder mit Sauerstoff von 35 at gefüllt. Die Verbrennungsgase werden durch zwei hintereinander geschaltete, mit Wasserstoffperoxid versehene Absorptionsgefäße mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/min geleitet; beide Einleitungsrohre sind durch Glasfritten verschlossen. Die Absorptionslösung und die Waschflüssigkeit der Bombe werden vereinigt, gekocht und mit Natriumboratlösung und Methylrot-Methylblau als Indicator titriert. Wenn erforderlich, wird der Chlorgehalt durch Zugabe von Quecksilbercyanat und Titrieren mit Schwefelsäure ermittelt und, ebenso wie der Blindwert (Verbrennung von Benzoesäure), berücksichtigt. Die Bestimmung dauert etwa 30 min. — *2. Verbrennen bei hoher Temperatur.* (Sheffield-Verfahren[3].) Etwa 0,5 g Probegut wird auf das in dünner Schicht am Boden eines Verbrennungsschiffchens aus unglasiertem Prozellan verteilte Aluminiumoxyd getropft; darüber werden 2,5 g Aluminiumoxyd geschichtet. Das Schiffchen wird am Ende des Verbrennungsrohres 2 min erwärmt und dann in 5 Schüben von je 2 cm, nach denen jedesmal 1 min gewartet wird, auf die Ofenmitte hinbewegt; dann wird es in die Ofenmitte (1350° C) gebracht und dort 2 min belassen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs (300 ml/min) ist gegebenenfalls auf das Doppelte oder Dreifache zu erhöhen; in diesem Falle sind zwei Absorptionsgefäße, wie unter 1. beschrieben, zu verwenden. Dieses Verfahren gibt, verglichen mit den wahrscheinlich richtigeren Werten der Calorimeter-Methode, leicht niedrigere Ergebnisse, die Genauigkeit wird jedoch für die Praxis meist ausreichen.

[1] Metallurgia (Manchester) **62**, 129—130 (1960). British Coke Res. Assoc., Coke Res. Centre, Chesterfield (England). — [2] Moszynsky, Z. K. A.: J. appl. Chem. **5**, 467 (1955). — [3] Beet, A. E., u. R. Belcher: Fuel (London) **19**, 42 (1940). — Mott, R. A., u. H. C. Wilkinson: Fuel (London) **35**, 6 (1956). A. Stetter

Ein Verfahren zur chromatographischen Bestimmung von Spuren polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Petroleumwachsen beschreibt W. Lijinsky[1]. Die Proben werden in Benzol gelöst und auf eine Säule aus Magnesiumoxid + Celite (2:1) gegeben. Dabei werden die KW vollständig adsorbiert und durch die nachfolgende Benzolwäsche (500 ml heißes Benzol) von den Wachsen getrennt. Mit 500 ml Hexan-Benzol-Aceton (3:1:1) trennt man die untersuchten KW: *Dibenz(a,h)anthracen, Benz(a)pyren, Anthracen, Benz(a)anthracen* und *Chrysen* in

3 Banden auf. Die Säulenfüllung wird herausgedrückt, in drei Teile zerschnitten und jedes in Aceton aufgeschwemmt. Teil 3 wird nacheinander mit 150 ml Benzol und Äthanol-Aceton (1:5) auf einer Glasnutsche gewaschen und das gemeinsame Filtrat (etwa 2 l) mit Wasser gewaschen. Teil 1 und 2 werden trocken gesaugt und mit je 50 ml Wasser gewaschen. Unter Rühren wird verd. Salzsäure (1:3) bis zur völligen Auflösung des Magnesiumoxids zugegeben, der Rückstand abgesaugt und hieraus werden die KW mit 2 l Aceton-Äthanol-Benzol (20:4:1) eluiert. Die aus den 3 Teilen erhaltenen Eluate werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und so weit eingeengt, daß die Lösungen eine gut meßbare Absorption bei 290 nm aufweisen. Die *papierchromatographische Trennung* erfolgt absteigend auf Whatman-Papierstreifen Nr. 1 mit Toluol-Methanol-Wasser (1:10:1). Nach 4 bis 5 Std werden die Streifen bei 37° C getrocknet, an Hand eines Vergleichsstreifens in 4 Teile zerschnitten und mit einer warmen Mischung Äthanol-Isooctan (1:4) eluiert. Im Wachs enthaltene gefärbte Substanzen bleiben am Startfleck. Die Lösungen werden getrocknet, in Benzol aufgenommen und nochmals auf Papier chromatographiert, das mit Dimethylformamid gesättigt ist, mit Isooctan als Laufmittel. In 4—7 Std werden Dibenzanthracen von Benzpyren gut getrennt. Dagegen ist die Trennung von Benzanthracen und Chrysen unvollkommen. Diese gelingt mit Toluol-Methanol-Wasser (1:1:10) auf acetyliertem Papier. — Nach Elution mit Isooctan-Äthanol (4:1) wird die Konzentration der einzelnen KW im Beckman DK-1 Spektrophotometer bei 290 nm gemessen. In Mischungen sind zwischen 35 und 67% der eingesetzten KW wiedergefunden worden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 684—687 (1960). Div. Oncology, The Chicago Med. School, Chicago, Ill. (USA). A. Niemann

Die Bedingungen, unter denen eine polarographische Bestimmung von Nitrocyclohexan, einem Zwischenprodukt der Caprolactam-Produktion, möglich ist, untersuchen A. I. Turjan, Ju. M. Tjurin, P. M. Zajcev und E. A. Karavaeva[1]. Sie verwenden einen elektronischen Polarographen mit einer gesätt. Kalomel-Elektrode, thermostatiert auf 25° ± 0,3° C. Als Trägerelektrolyten dienen 0,1 n Schwefelsäure sowie McIlvaine-Pufferlösungen (Citronensäure + Na_2HPO_4) mit einem Zusatz von KCl. Bei hohen Konzentrationen (über 10^{-3} m) treten Maxima im Polarogramm auf, die aber durch 0,01% Gelatine leicht unterdrückt werden. Zur Entlüftung leitet man 15 min lang [bei sehr verd. ($\sim 10^{-5}$ m) Lösungen 30—35 min lang] Stickstoff durch die Lösung, der mit Nitrocyclohexan gesättigt ist. Im alkalischen Bereich ist die Bestimmung wegen der Umwandlung in die polarographisch unwirksame aci-Form ungenau oder unmöglich. Im p_H-Bereich 1—7 ist der Diffusionsstrom der Konzentration an Nitrocyclohexan proportional. (Maximaler Fehler ± 3%.) Das Halbstufenpotential ist bei $p_H \leqq 4$ praktisch unabhängig von der Konzentration, steigt aber mit wachsendem p_H-Wert. Wegen der Gleichheit der Diffusionskonstanten und der Koeffizienten der Diffusionsströme bei Nitrocyclohexan und Nitrobenzol nehmen die Autoren in Analogie zum Nitrobenzol eine Reduktion an der Hg-Elektrode zur Stufe des Hydroxylamins an. Schließlich schlagen sie einen Weg vor, das in der Technik meist in alkalischer Lösung vorliegende aci-Nitrocyclohexan in die Nitro-Form überzuführen. Die Lösung wird dazu mit Salzsäure gegen Neutralrot genau bis zum Farbumschlag nach Rosa neutralisiert, mit McIlvaine-Puffer (p_H 5,5—7,0) versetzt und 10—15 min auf dem Wasserbad (60—70° C) erhitzt. Der Kolben ist dabei verschlossen. Nach dem Abkühlen kann polarographiert werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 810—813 (1960) [Russisch]. Forsch.- u. Projektierungs-Inst. d. Stickstoff-Industrie u. d. Betriebe f. organ. Synthese-Produkte, Lisicansk. H.-J. Drewitz

Derivative Potentiometrie von Melamin und Ammelin. Zur Herstellung von *Melaminformaldehydkunstharzen* ist ein reines Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) erforderlich. Da die bisher entwickelten quantitativen Bestimmungsmethoden zeitraubend und nicht ganz genau sind, entwickeln V. Kaláb und J. Řepiš[1] eine durchlaufende potentiometrische Titration der wäßrigen Melaminlösung mit Salzsäure, wobei die Potentialderivation auf Grund der Zeitdauer direkt registriert wird. Die benutzte Apparatur (Platin-Iridiumelektrode und Kalomelelektrode, Aufzeichnung der Potentialkurve auf photographischem Papier) wird genau beschrieben und durch eine Abbildung anschaulich gemacht. — Zur *Melaminbestimmung* wird 1 g der Probe in 200 ml kochendem Wasser gelöst (400 ml-Becherglas). Nach Erkalten wird 1 n Salzsäure aus der Bürette unter Rühren zulaufengelassen. Beim 6. ml wird die Registriereinrichtung in Gang gesetzt. Jeder durchströmte halbe ml wird im Augenblick, in dem der Meniscus die Marke an der Bürette berührt, angezeichnet. Es wird im Halbdunkel gearbeitet und die Bürette gesondert so beleuchtet, daß sich der Meniscus als scharfer Halbmond abgezeichnet. Der Empfindlichkeitsreduktor wird auf das Verhältnis 1:1 eingestellt. Die Titration wird bis zur Erreichung des Maximums fortgesetzt und nach Rückkehr des Strahls in die ursprüngliche Lage beendet. Dann wird das photographische Papier entwickelt und das Maximum, falls nicht deutlich genug, aus dem Schnittpunkt der verlängerten Kurvenäste ermittelt. Nach jeder Melamintitration muß die Kalomelelektrode kurz in 0,1 n Natronlauge eingetaucht und mit Wasser abgespült werden. Enthält die Melaminprobe außerdem Ammelin (4,6-Diamino-2-hydroxy-1,3,5-triazin), so wird eine Probe nach dem Erkalten mit 8 ml 1 n Natronlauge versetzt und die Lösung mit 1 n Salzsäure bei einer Empfindlichkeit 1:3 titriert. Der Unterschied des Verbrauches an Lauge und Säure entspricht der Ammelinmenge. Nach Aufzeichnung des Maximums läßt man die Säure bis zum 10. ml auslaufen. Darauf wird die Bürette erneut gefüllt, die Empfindlichkeit auf 1:1 umgeschaltet und bis zum 2. Maximum (Melamin) weiter titriert. 1 ml 1 n Salzsäure entspricht 0,1261 g Melamin oder 0,1271 g Ammelin. Der wahrscheinliche Fehler der Melaminbestimmung beträgt $\pm 0{,}07\%$; der mittlere Fehler $\pm 0{,}10\%$. Bis zu einem Gehalt von 5% läßt sich Ammelin im Gemisch mit einem relativen Fehler von $\pm 3\%$ bestimmen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2237—2239 (1960). Chemische Werke W. Pieck, Werk Žilina (ČSSR). B. Rossmann

Die Wirksamkeit von Antioxydantien läßt sich nach Tyo-taro Tukamoto[1] leicht durch spektrophotometrische Messung des Gehaltes an konjugierten Dienen nach Oxydation von ungesätt. Ölen feststellen. Leinsamenöl wird mit dem zu untersuchenden Antioxydans versetzt und auf dem siedenden Wasserbad im Sauerstoffstrom von 14 ml/min erhitzt. Von Stunde zu Stunde wird eine Probe von 10 mg entnommen, in 60 ml reinem Äthanol gelöst und die Absorption bei 234 nm gemessen. Die Absorption der Probe vor Beginn der Oxydation wird als Blindwert abgezogen. Auf diese Weise wird die Wirksamkeit von 9 gebräuchlichen Antioxydantien bestimmt. Um zu einem zahlenmäßigen Vergleich zu gelangen, werden Prozentwerte der Wirksamkeit (100% = vollständige Oxydationsverhinderung) aus der Formel $(C - T)/C \cdot 100$ errechnet (T = Absorption der Probe mit Antioxydans nach 5 Std; C = Absorption der Probe ohne Antioxydans nach 5 Std). Bei einem Zusatz von 0,01% Antioxydans erhält man diese Reihenfolge abnehmender Wirksamkeit: *Äthylgallat* (2), *Isoamylgallat* (3), *Cetylgallat* (4), *Hydrochinon* (1), *2,6-bis(tert.-Butyl)-p-kresol* (6), *α-Tocopherol* (7), *3-tert.-Butyl-4-hydroxyanisol* + *2-tert.-Butyl-4-hydroxyanisol* (8), *Lecithin* (5) und *Ascorbinsäure* (9), während die Zahlen in Klammern die jeweilige Stellung der entsprechenden Verbindung in einer Versuchsreihe mit 0,05% Antioxydans angeben. — Die Untersuchungen zeigten in den meisten Fällen die gleichen Ergebnisse wie andere übliche Methoden

(Bestimmung des Carbonylgehaltes oder des Peroxidgehaltes). Abweichungen traten bei 2,6-bis(tert.-Butyl)-p-kresol und α-Tocopherol auf. Auch bei der Untersuchung der Zusammenwirkung von Ascorbinsäure und ÄDTA wurde keine Übereinstimmung mit der Literatur erzielt. Während diese Kombination von anderen Autoren als besonders wirksam empfohlen worden ist, sinkt nach Versuchen der Verff. die Wirksamkeit von 60—70% der einzelnen Verbindungen auf 8% im Gemisch herab.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **35**, 431—441 (1960). Nagoya City Univ. Hosp. (Japan).

MARGOT ZIMMERMANN

Anwendung radioaktiver Isotope zur Analyse von Pflanzenölen. M. JÁKY und K. KAFFKA[1] berichten über ihre Erfahrungen mit der radiometrischen Methode der *Jodzahlbestimmung* nach H. P. KAUFMANN und J. BUDWIG[2]; außerdem beschreiben sie ein Verfahren zur *Fettsäurebestimmung* mit Hilfe von ^{110}Ag und ^{203}Hg. — Zur Jodzahlbestimmung mit ^{131}JBr untersuchen Verff. neben den Fehlermöglichkeiten den Zusammenhang zwischen verschiedenen Mengen einzelner Ölsorten und der Aktivität des durch sie gebundenen Jods. Wenn auf die untersuchten Öle (Leinöl, Sonnenblumenkernöl, Rüböl) stets die gleiche Menge JBr-Lösung getropft wird, resultiert eine lineare Beziehung zwischen Fettmenge und gemessener Aktivität, und die Tangenten der Neigungswinkel der verschiedenen Geraden stehen im Verhältnis ihrer Jodzahlen zueinander. Der lineare Abschnitt einer solchen Kurve endet dort, wo das aufgetragene JBr noch gerade zur quantitativen Absättigung des Fettes ausreicht. Die zum Ende des linearen Abschnittes gehörenden Fettmengen stehen im Verhältnis der reziproken Jodzahlen zueinander. Zur quantitativen Absättigung eines Fettes gegebener Jodzahl empfiehlt sich ein Überschuß an JBr von mindestens 100%. Ferner ergeben Versuche bezüglich der hinreichenden Auswaschung des Jodüberschusses aus dem Papier, daß viermaliges Waschen innerhalb von je 15 min genügt. — *Bestimmung der Fettsäuren.* Bei quantitativen Messungen mit Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure als ^{110}Ag- und ^{203}Hg-Salze besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge und der gemessenen Aktivität. Die Tangenten der Neigungswinkel der Geraden stehen im Verhältnis der reziproken Molgewichte zueinander. Wegen zunehmender Wasserlöslichkeit erhält man dagegen bei niederen Fettsäuren zunächst gekrümmte Kurven, die nach Sättigung des Waschwassers mit den Metallseifen wieder in Geraden übergehen. Bei Verwendung von Silbernitratlösung zur Seifenbildung entfällt auf jedes Fettsäure-Molekül ein Silberatom, bei Verwendung von Quecksilber(II)-acetatlösung entfallen 2 Mol Fettsäure auf ein Quecksilberatom. Bei ungesättigten Fettsäuren ist zudem die Addition des Hg^{II}-Acetats an die Doppelbindungen zu beachten, wobei auf jede Doppelbindung ein Hg-Atom entfällt. — Zur *quantitativen Bestimmung* werden die 0,5%igen Lösungen der Fettsäuren in Benzol-Äthanol (1:1) auf das Papier (Schl. & Sch. 2043/A und 2043/B) zu Flecken von 10 mm ⌀ aufgetragen. Dann wird nach H. P. KAUFMANN und E. MOHR[3] chromatographiert. Die Papiere werden für 1 Std in 1%ige $^{110}AgNO_3$ bzw. $^{203}Hg(CH_3COO)_2$-Lösungen gelegt und dann viermal mit je 700 ml dest. Wasser gewaschen. Die Aktivität der Salze wird mit einem Geiger-Müller-Zähler mit Endfenster gemessen. Nach Aufstellung des Chromato-Radiogramms werden die erhaltenen Kurven planimetriert. Die für die radiometrische Auswertung vorgesehenen chromatographischen Papiere sollen durch Waschen mit Lösungsmittel oder nicht aktiver $AgNO_3$-Lösung vorbehandelt werden, da das Papier stets Stoffe enthält, die mit aktivem ^{110}Ag reagieren können.

[1] Fette u. Seifen **62**, 682—687 (1960). Fettforschungsinstitut Budapest (Ungarn). — [2] KAUFMANN, H. P.: Fette u. Seifen: **58**, 492 (1956); vgl. diese Z. **159**, 233 (1957/1958). — KAUFMANN, H. P., u. J. BUDWIG: Fette u. Seifen **53**, 253 (1951); vgl. diese Z. **135**, 285, (1952). — [3] Fette u. Seifen **60**, 165 (1958); vgl. diese Z. **168**, 438 (1959).

R. FRESENIUS

Über die Fettsäurezusammensetzung einiger Konjuenöle berichten H. P. Kaufmann und R. K. Sud[1]. Qualitativ und quantitativ untersucht werden die *Fettsäuren aus Impatiens-, Oiticica-* und *Parinariumanamense-Öl*. Die beiden letzten Öle enthalten *Lican-* und *Elaeostearinsäure* in verschiedenen Mengenverhältnissen. Zur Trennung der in den Impatiensölfettsäuren enthaltenen *α-Parinarsäure* von *Linolen-, Öl-* und *gesättigten Säuren* eignet sich das von H. Schnurbusch[2] und H. P. Kaufmann[3] angegebene System Eisessig-Acetonitril/Undecan, wobei zur besseren Auftrennung das Verhältnis Eisessig-Acetonitril auf 3:2 erhöht wurde. Der Undecanimprägnierungsgrad wird auf 0,20—0,22 eingestellt. Dieses System eignet sich auch zur *Analyse der Maleinsäureanhydrid-Addukte*.

[1] Fette u. Seifen **62**, 160—164 (1960). Dtsch. Inst. Fettforschung, Münster, Westf. — [2] Diss. Münster 1958. — [3] Kaufmann, H. P., u. E. Mohr: Fette u. Seifen **60**, 165 (1958); vgl. diese Z. **168**, 438 (1959). H. Garschagen

Mit der Semimikrobestimmung von Gesamtfettsäuren und Unverseifbarem in Fetten, Fettsäuren und Seifen befaßt sich J. H. Benedict[1]. Die Gesamtfettsäuren werden nach Verseifung und Ätherextraktion gravimetrisch mit einer Standardabweichung von 0,21% bestimmt, das Unverseifbare wird an einer Anionenaustauscherkolonne von den Fettsäuren befreit und ebenfalls gravimetrisch mit einer Standardabweichung von 0,06% ermittelt. Für das Unverseifbare werden mit dieser Methode genauere (etwas höhere) Werte erhalten als mit der Makro-Extraktionsmethode, da hier direkt die nichtionischen Verbindungen erfaßt werden. — *Arbeitsweise.* 0,2 g der zu untersuchenden Probe erhitzt man in einem Acetylierungskolben mit 2,0 ml 1 n alkoholischer Kalilauge 40 min auf dem Dampfbad, nimmt den Luftkühler ab, gibt 2 ml Wasser und 0,5 ml Benzol zu und erhitzt unter Einleiten von Stickstoff zur Entfernung des Alkohols. Nach Zugabe von 10 ml warmem Wasser zum Lösen der Seifen wird die Lösung unter Nachspülen mit 2,4 ml 1 n Salzsäure und kleinen Mengen Wasser in einen Extraktionsapparat überführt und nach dem Abkühlen 5mal mit Äthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne gebracht, und der Rückstand wird ausgewogen. Ein Blindwert wird stets mitgeführt. — *Unverseifbares.* Der ausgewogene Rückstand wird in 30 ml Aceton-Äther-Wasser (5:5:1) gelöst und auf eine Dowex 2x8-Säule (20—50 mesh, OH^--Form) gebracht. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll 6 bis 10 ml/min betragen. Man sammelt 50—55 ml Eluat, dampft es zur Trockne ein und bestimmt den Rückstand.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 415—418 (1960). Ivorydale Techn. Center, Procter & Gamble Comp., Cincinnati, Ohio (USA). Margot Zimmermann

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Neuere analytische und präparative Methoden der Pflanzenchemie bespricht O.E.Schultz[1] in einer zusammenfassenden Übersicht. Unter Anführung von 29 einschlägigen Literaturzitaten behandelt Verf. folgende Verfahren: Adsorptionsvorgang und *Säulenchromatographie*, Verteilungsvorgänge und ihre Verfahren, insbesondere die *Craig-Verteilung*, die *Verteilungschromatographie*, die *Papierchromatographie* und den *Ionenaustausch*. Die Arbeit enthält die theoretischen Grundlagen der angeführten Arbeitsweisen mit Skizzen, Diagrammen und Formulierungen.

[1] Pharmazie **15**, 511—519 (1960). Pharmaz. Inst. Kiel, Gutenbergstraße.
K. Söllner

Die Anwendung physikalisch-chemischer Untersuchungsverfahren im Apothekenlaboratorium empfiehlt K. H. Lüdde[1]. Der Verf. zeigt an einigen Beispielen (Brechungsindex, Dichte, Leitfähigkeit), daß diese Verfahren sich zur schnellen Nachprüfung der Richtigkeit von Rezepturen eignen.

[1] Pharmaz. Praxis (Beil. Pharmazie 15, H. 10) **10**, 217—220 (1960). Weimar.
Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Aluminium in Arzneipräparaten untersuchen A. Kovách und G. Vastagh[1]. Sie modifizieren die Rücktitration eines ÄDTA-Überschusses nach Flaschka[2], indem sie statt des Indicators PAN den wasserlöslichen Indicator *4-(2-Pyridylazo)-resorcinmononatrium* (PAR) nach P. Wehber[3] einführen. — *Arbeitsweise.* 15 ml Lösung, die etwa 4—9 mg Al enthalten, werden mit 10 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung, 10 ml Puffer (136 g Natriumacetat + 77 g Ammoniumacetat in 1 Liter Lösung + 250 ml Eisessig; p_H 4,6), 3 Tr. 0,1%iger wäßriger Indicatorlösung und einigen Siedesteinchen versetzt und 3—4 min gekocht. Noch heiß wird der Überschuß ÄDTA mit 0,05 m $CuSO_4$-Lösung zurücktitriert. Der Farbumschlag erfolgt von Gelb über Grün nach Violett, der Übergang ist sehr scharf. Bei großem ÄDTA-Überschuß wird die im Laufe der Titration vorübergehend entstehende grüne Farbe so stark, daß sie die Schärfe des Farbumschlags beeinträchtigt. — Von *Salben* wird eine Einwaage von 7—9 g in einem 250 ml-Becherglas viermal mit je 25 ml 1%iger Schwefelsäure während 15 min vorsichtig ausgekocht (Siedesteinchen!). Nach jedem Auskochen wird die Fettschicht ausgefroren oder deren Erstarren durch Zugabe von 0,4 g Paraffin gefördert. Nun filtriert man und wäscht mit wenig Wasser aus. Nach Zugabe von 2 Tr. Methylorangelösung wird mit Acetatlösung (siehe oben, jedoch ohne Eisessig) die Übergangsfarbe eingestellt. Nun fährt man wie oben beschrieben fort; statt 3 Tr. werden wegen der Eigenfärbung der Lösung 7 Tr. PAR-Indicatorlösung zugegeben. Am Endpunkt verliert die Lösung die grünliche Färbung und geht in Lilablau über. — *Al-haltige Tabletten* kocht man in einem Gemisch von 3 ml 50%iger Schwefelsäure und 20 ml Wasser etwa 15—30 min lang aus, filtriert gegebenenfalls, ergänzt das Filtrat auf 100 ml und titriert einen aliquoten Teil. — Weinsäure und Borsäure, wie sie in Lösungen und Salben von Aluminium aceticum tartaricum (boricum) enthalten sind, stören nicht. Ca^{2+}, Mg^{2+} stören auch bei großem Überschuß nicht, Fe^{2+} blockiert den Indicator; Mn^{2+}, Fe^{3+} und Zn^{2+} werden mittitriert.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 595—601 (1960). Chem. Abt., Staatl. Inst. Hyg. Budapest (Ungarn). — [2] Flaschka, H., u. H. Abdine: diese Z. **152**, 77 (1956). — [3] Diese Z. **158**, 10 (1957). R. Hönigschmid-Grossich

Das Gesamtjod in Jodtinktur DAB 6 wird von E. Keller[1] argentometrisch auf drei verschiedene Arten bestimmt. a) Reduktion mit Natriumsulfit und Titration nach Volhard (Mittelwert 9,29%); b) Reduktion mit Natriumsulfit in Gegenwart von Formaldehyd und Titration nach Fajans (9,24%); c) Reduktion mit Ascorbinsäure und Bestimmung nach Volhard (9,27%). Die so erhaltenen Werte werden denen gegenübergestellt, die sich nach der etwas modifizierten Methode der Pharm. Helvet. V (Abdampfen des freien Jods und Titration des verbleibenden Kaliumjodids nach Volhard) ergeben (2,31%). Das freie Jod wird dabei in einer zweiten Einwaage wie üblich mit Natriumthiosulfat (6,95%) oder Natriumarsenit bestimmt.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **293**, 865—867 (1960). Apotheke Falkenberg/Elster. E. Bankmann

Der Nachweis einer Verfälschung von Radix Pimpinellae DAB 6 (Bibernellwurzel) durch Radix Heraclei spondylii (Bärenklauwurzel) gelingt nach L. Hörhammer, H. Wagner und B. Lay[1] mit Hilfe der *Dünnschichtchromatographie.* Die

Bereitung der Dünnschichtplatten erfolgt nach einer Vorschrift von E. Stahl[2]. Verff. verwenden eine Chromatographier-Einrichtung der Fa. Desaga, Heidelberg. — *Arbeitsweise.* Sofern keine Pulverdroge vorliegt, wird 1 g der Probe auf eine Maschenweite Nr. 3—4 (DAB 6) zerkleinert und mit 10 ml Petroläther 6 bis 10 Std unter wiederholtem Umschütteln in einem verschlossenen Reagensglas stehen gelassen. Anschließend wird filtriert und die Lösung auf 1 ml eingeengt. Zu starkes Erhitzen führt zu Fällungen und Trübungen, die zu vermeiden sind. Von dieser Lösung werden 0,01—0,015 ml in feinen Glaspipetten auf die vormarkierten Punkte der Dünnschichtplatte aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man Chloroform (p.a.). Chromatographiert wird am zweckmäßigsten in rechteckigen, 25 cm hohen Glasgefäßen, die zur Absättigung mit zwei Filtrierpapierstreifen versehen sind. Die Laufhöhe beträgt etwa 12 cm. Anschließend besprüht man die getrockneten Platten mit einer 20%igen Lösung von wasserfreiem $SbCl_5$ in CCl_4. Die erforderliche Sprühmenge je Platte beträgt zwischen 10 und 20 ml. Nach dem Besprühen wird im Trockenschrank auf 110° C erhitzt, wobei sofort Farbunterschiede sichtbar werden. Längeres Erhitzen als 2—3 min führt zu unspezifischen schwarzen Farbflecken. Die Färbung ist etwa 1 Std lang gut sichtbar. (Zur Untersuchung der nicht vorbehandelten Platten im UV-Licht benutzen Verff. Philips-UV-Lampen.) Folgende Flecke mit mittleren R_f-Werten werden erhalten: Pimpinella-Droge: 0,15 (hellbraun), 0,20 (hellbraun), 0,45 (bräunlich), 0,70 (dunkelbraun), 0,90 (dunkelbraun). Heracleum-Droge: 0,15 (hellbraun), 0,20 (hellbraun), 0,40 (blau), 0,50 (gelbgrün), 0,70 (dunkelbraun), 0,90 (dunkelbraun). Für Heracleum ist besonders typisch der blaue Fleck von R_f 0,40, der mit Pimpinellin identisch ist und bei Petrolätherauszügen von Pimpinella in keinem Fall beobachtet wurde. Noch deutlicher kommen die Unterschiede zwischen beiden Drogen zum Ausdruck, wenn man die unbesprühten Dünnschichtplatten unter Verwendung von Testsubstanzen im UV-Licht betrachtet. Während in Heracleumauszügen im UV-Licht alle bisher bekannten Cumarine fluorescierend hervortreten, zeigen Pimpinellaauszüge nur dunkle Farbflecke im Bereich von R_f 0,08—0,25 und bei R_f 0,60. Verff. kommen zu dem Ergebnis, daß Radix Heraclei einen wesentlich höheren Cumaringehalt haben muß als Radix Pimpinellae.

[1] Pharmazie **15**, 645—647 (1960). Inst. pharmazeut. Arzneimittellehre, Univ. München. — [2] Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958). R. Fresenius

Zur Bestimmung von freien und veresterten Alkoholen in ätherischen Ölen verwenden R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich[1] die von ihnen entwickelte Methode[2] der Papierchromatographie der Azobenzolcarbonsäureester-(4). Die Azoester werden mit Heptan eluiert und an Hand der Extinktion bei 320 nm spektrophotometrisch[3] bestimmt. Das Verfahren weist einen maximalen Fehler von ± 15% auf und ist damit geeignet, Alkohole in ätherischen Ölen nachzuweisen bzw. alkoholische Komponenten ätherischer Öle auf Identität und Reinheit zu prüfen. — *Arbeitsweise.* 20—50 mg ätherisches Öl werden in einem Meßkölbchen zu 2 ml mit Benzol aufgefüllt. Zur *Bestimmung der freien Alkohole* werden 0,5 ml dieser Stammlösung in einem Schliffkölbchen mit 2 ml 6%iger Azobenzolcarbonsäurechloridlösung in Benzol und 0,1 ml Pyridin 2 Std auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt, mit 2 ml Benzol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird filtriert und das Filtrat zu 5 ml mit Benzol aufgefüllt. Von dieser Lösung werden Mengen mit 2—12 μg Alkohol auf paraffinimprägniertem Papier chromatographiert[2], die Flecken mit Heptan eluiert und die Eluate bei 320 nm gemessen[3]. — Zur *Bestimmung der veresterten Alkohole* verseift man 0,2 ml Stammlösung mit 2 ml 1 n methanolischer Kalilauge 2 Std in einer zugeschmolzenen Ampulle von 5 ml Inhalt, überführt mit 8 ml Wasser in einen Scheidetrichter und schüttelt

3mal mit 2 ml Pentan aus. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad abgedunstet. Der Rückstand wird mit Azobenzolcarbonsäurechloridlösung und Pyridin wie oben beschrieben weiterbehandelt.

[1] Pharmazie **15**, 475—478 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Greifswald. — [2] Pohloudek-Fabini, R., u. T. Beyrich: Pharmazie **15**, 356 (1960); vgl. diese Z. **180**, 309 (1961). — [3] Beyrich, T., u. R. Pohloudek-Fabini: Pharmazie **15**, 437 (1960); vgl. diese Z. **180**, 127 (1961). Margot Zimmermann

Die Bestimmung des Geraniolgehaltes von Citronella-Öl durch Acetylierung wird nach F. H. L. van Os und J. Sissing[1] in Gegenwart von Pyridin durchgeführt, um die bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid gebildete Essigsäure abzufangen. Letztere reagiert nämlich mit Citronellal unter Bildung eines Diacetats und täuscht einen höheren Geraniolgehalt vor. — *Arbeitsweise.* In trockenen Acetylierungskolben wägt man 1,0 g des mit Magnesiumsulfat getrockneten Öls ein und versetzt mit 2 ml eines Acetylierungsgemisches aus 1 Teil Acetanhydrid und 3 Teilen über KOH getrocknetem Pyridin. Man erhitzt 1 Std am Luftkühler auf dem kochenden Wasserbad, fügt durch den Kühler 40 ml Wasser zu und erhitzt noch weitere 15 min. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert. Eine Blindprobe wird gleichzeitig titriert.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 686—690 (1960) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lab. Farmacognosie en Galenische Farmacie, Rijksuniv. Groningen (Niederlande). R. Fresenius

Die Bestimmung von Citronellol in Gegenwart von Geraniol läßt sich nach F. H. L. van Os und E. T. Elema[1] durchführen, indem man die Lösung in Xylol mit p-Toluolsulfonsäure erhitzt und durch azeotrope Destillation die OH-Gruppe des Geraniols völlig unter Abspaltung von Wasser abtrennt. In der zurückbleibenden Lösung kann Citronellol, das nicht angegriffen wird, durch Acetylierung in Pyridin nach einem früher angegebenen Verfahren[2] bestimmt werden. Die Minderbefunde bei der Bestimmung des Gesamtalkohols in Geranium- und Citronellaöl werden durch die Anwesenheit von Linalool erklärt, das nicht acetyliert wird.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 761—769 (1960) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lab. Pharmakogn., Reichsuniv. Groningen (Niederlande). — [2] Van Os, F. H. L., u. J. Sissing: Pharmac. Weekbl. **95**, 686 (1960); vgl. das vorstehende Referat. R. Fresenius

Die Bestimmung von Citronellol bei Abwesenheit von Geraniol durch Formylierung liefert nach F. H. L. van Os und G. D. de Boer[1] zu hohe Werte, wenn sie in der Wärme ausgeführt wird, dagegen liegen die Werte im Falle der kalten Formylierung nahe den theoretisch zu erwartenden. — *Ausführung.* In einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 15 ml Formylierungsgemisch (20 ml 100%ige Ameisensäure unter Kühlung mit 40 ml 100%igem Essigsäureanhydrid versetzt und in 15 min langsam auf 50° C erhitzt, im Eisbad abgekühlt) gibt man 10 ml des zu untersuchenden Öls, kühlt im Eisbad und läßt darin 72 Std stehen. Dann gießt man in einen Scheidetrichter mit 30 ml kaltem Wasser, wäscht die ölige Schicht mit 50 ml 10%iger NaCl-Lösung, 50 ml NaCl-Lösung, die 20 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$/l enthält und noch 2mal mit 50 ml NaCl-Lösung. Dann wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. 2 g Filtrat werden mit 40,0 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge $1^1/_2$ Std kochend verseift. Der Überschuß an KOH wird mit 0,5 n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 735—738 (1960) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lab. Farmacognosie en Galenische Farmacie, Rijksuniv. Groningen (Niederlande). R. Fresenius

Die Titration schwacher Säuren, wie Barbitursäuren, Sulfonamide und Säurekomponenten von Alkaloidsalzen, läßt sich nach E. Mutschler und H. Rochelmeyer[1] in Dimethylformamid als Lösungsmittel mit wäßriger oder alkalisch-wäßriger Natronlauge gegen Thymolphthalein als Indicator gut durchführen. Bei sehr schwachen Säuren wird am besten in wasserfreiem Dimethylformamid mit eingestelltem Alkoholat titriert. Die erzielte Genauigkeit wird als völlig ausreichend für die Praxis angesehen. Die Abweichungen vom theoretischen Wert betragen nicht mehr als $\pm 1\%$. Außer Reinsubstanzen lassen sich auch *pharmazeutische Zubereitungen* gut auf ihren Gehalt an schwachen Säuren untersuchen. Wird eine genügend große Menge Dimethylformamid vorgelegt, so können Arzneiformen, die lipophile Substanzen enthalten (z. B. *Suppositorien*) mit wäßriger Lauge titriert werden, ohne daß es zur Ausflockung der lipophilen Stoffe kommt. Gegebenenfalls kann noch Alkohol oder Benzol zugegeben werden. Auch in wasserhaltigem Dimethylformamid tritt am Titrationsendpunkt ein deutlicher Potentialsprung auf, der mit dem gut sichtbaren Umschlag des Indicators Thymolblau von Blaugrün nach Stahlblau zusammenfällt. — *Arbeitsweise.* Etwa 200 mg Substanz, genau gewogen, werden in 30—50 ml Dimethylformamid, das gegen Thymolblau austitriert ist, gelöst und mit 0,1 n NaOH, KOH oder Alkoholat bis zum Umschlag des Indicators nach Stahlblau titriert. — *Alkoholatherstellung.* Man mischt 20 ml einer etwa 0,5 n alkoholischen Kalium- oder Natronlauge mit 30 ml 96%igem Äthanol und 100 ml Benzol und engt die Lösung durch Destillation oder Abdampfen auf einer Heizplatte auf zwei Drittel ihres Volumens ein. Die Aufbewahrung erfolgt unter Feuchtigkeits- und CO_2-Abschluß. — *Einstellung der Alkoholatlösung.* 10 ml der Alkoholatlösung werden mit gegen Thymolblau austitrierten 20 ml Alkohol und 10 ml Dimethylformamid verdünnt und gegen 0,05 n Benzoesäure (6,1062 g Benzoesäure p.a. mit absol. Benzol ad 1 Liter) eingestellt.

[1] Pharmazie **15**, 582—585 (1960). Pharmaz. Inst. Univ. Mainz.

R. Fresenius

Die Identifizierung von Barbituraten (Bt) an Hand ihrer IR-Absorptionsspektren hat B. Cleverley[1] bearbeitet. *Methodik.* Man verreibt 0,7—0,8 mg des zu bestimmenden, schmelzpunktreinen Bt mit 300 mg Kaliumbromid (IR-Qualität, Harshaw Chemical Co., Cleveland, Ohio, USA) 5 min lang, ermittelt den Schmelzpunkt der Verreibung in einem Kofler-Block und schmilzt das Gemisch 30 min lang bei einer 10° C über dem vorher bestimmten Schmelzpunkt liegenden Temperatur zu einer kleinen Scheibe zusammen. Diese läßt man nach ihrer Entnahme aus dem Schmelzofen rasch erkalten und nimmt von ihr in einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21 das IR-Absorptionsspektrum zwischen 4000 und 650 cm^{-1} auf. Bei manchen Bt erfolgt nach einiger Zeit eine Rekristallisation bzw. die Umwandlung in andere Kristallmodifikationen, die in der Form des IR-Spektrums zum Ausdruck kommen können. Die Arbeit enthält diesbezügliche Angaben für 20 der bekanntesten Bt sowie Diagramme ihrer IR-Absorptionsspektren.

[1] Analyst **85**, 582—587 (1960). Dominion Lab., Dep. Sci. Ind. Res., Wellington (Neuseeland).

K. Söllner

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Barbitursäurederivaten (Bt) in pharmazeutischen Präparaten wendet man die folgende, von F. A. Rotondaro[1] entwickelte *Arbeitsweise* an: Man bringt eine 10—20 mg Bt entsprechende Menge des flüssigen oder feingepulverten Analysenmateriales in einen 125 ml-Schütteltrichter, gibt 25—30 ml gesätt. Kochsalzlösung zu und säuert das Material mit einigen Millilitern Salzsäure (1 + 1) an. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit 30 ml, darauf 3mal mit je 20 ml Chloroform USP (Clf) aus. Jeden Clf-Auszug wäscht

man sofort mit 10—15 ml gesätt. Natriumcarbonatlösung aus, der man, um die Anwesenheit von Carbonat auszuschließen, vorher 0,2—0,3 ml Salzsäure (1 + 1) zugesetzt hatte. Anschließend schüttelt man jeden Clf-Auszug intensiv mit 20 ml 0,1 n Natronlauge aus. Die vereinigten Natronlaugeauszüge verdünnt man mit Wasser auf 200 ml, verdünnt hiervon einen aliquoten Teil nochmals mit so viel 0,005 n Natronlauge, daß eine Konzentration von 1—2 mg Bt/100 ml entsteht und ermittelt in einer 1 cm-Küvette die UV-Absorption dieser Verdünnung bei 240 nm. Ebenso bestimmt man bei gleicher Wellenlänge die Absorption eines auf analoge Weise hergestellten Leeransatzes. Nach Abzug der hiervon gemessenen Extinktion von der des Analysenansatzes vergleicht man mit den Werten einer sinngemäß aufgestellten Eichkurve.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 251—254 (1960). Food a. Drug Admin., Dep. Health, Education and Welfare, Philadelphia, Pa. (USA). K. Söllner

Für die Bestimmung von Eugenol (E) in pharmazeutischen Präparaten schlagen J. C. Demetrius jr. und J. E. Sinsheimer[1] die Anwendung der Δ_ε-Analysenmethode vor. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung von Δ_ε des reinen E löst man etwa 50 mg (genau gewogen) reinstes E mit FP 30—31° C in Alkohol zu 250 ml. 10 ml dieser Lösung verdünnt man mit Wasser unter Zugabe von 1 ml n Natronlauge auf 100 ml (p_H 12,0 ± 0,2). Weitere 10 ml der E-Lösung verdünnt man nach Zusatz von 1 ml 0,1 n Schwefelsäure ebenfalls mit Wasser auf 100 ml (p_H 3,0 ± 0,2). Nun ermittelt man von beiden Verdünnungen in einem Beckman-Spektrophotometer die UV-Absorption bei 296 nm; auf gleiche Weise führt man die UV-Absorptionsmessung eines Leeransatzes durch. Die Differenz der Absorptionswerte zwischen der alkalischen und sauren E-Lösung ist Δ_A. Ist c die Konzentration des E, so ergibt sich $\Delta_\varepsilon = (\Delta_A \cdot 164{,}2)/c$. Zur *Bestimmung von E in Nelkenöl* oder in Form seines Acetates versetzt man etwa 60 mg (genau gewogen) des Analysenmateriales in einem 250 ml-Meßkolben mit 3 ml n Natronlauge und 15 ml Alkohol, schüttelt 5 min lang bei Raumtemperatur, erhitzt dann das Gemisch unter häufigem Umschütteln 15 min lang auf dem siedenden Wasserbad, kühlt ab und füllt mit Alkohol bis zur Marke auf. Analog bereitet man einen Leeransatz vor. Dann entnimmt man 10 ml der verseiften Lösung und verfährt zur Bestimmung der UV-Absorption wie beschrieben, mit dem Unterschied, daß man bei der Herstellung der sauren Lösung anstatt 1 ml, 2 ml 0,1 n Schwefelsäure zusetzt. Von E-haltigen Zubereitungen wählt man die Einwaage so groß, daß eine Endkonzentration von etwa 2 mg E in 100 ml Lösung entsteht und verfährt wie beschrieben. Den Prozent-Gehalt von E berechnet man nach der Gleichung: Prozent E = $(\Delta_A \cdot 164{,}2 \cdot 100)/(c \cdot \Delta_\varepsilon)$; die Konzentration $c = (\Delta_A \cdot 164{,}2)/\Delta_\varepsilon$. (Absorptionskurven und Wertetabellen im Original.)

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **49**, 523—525 (1960). Mead Johnson & Co. Evansville, Ind. (USA). K. Söllner

Eine schnelle Methode für die Analyse von Acetylsalicylsäure, Acetophenetidin und Coffein in Mischungen mit Antihistaminen, Codeinsalzen oder Barbituraten beschreibt R. F. Heuermann[1]. Die einzelnen Komponenten werden an 3 Celite-Säulen verschiedener Acidität getrennt und anschließend colorimetrisch bestimmt. Die 3 Säulen (je 25×200 mm) erhalten folgende gemischten Füllungen: *A.* 2 ml 8,4%ige $NaHCO_3$-Lösung + 2 g Celite. — *B.* 0,5 ml konz. Ammoniak + 1 g Celite; darüber 2 ml 10%ige Schwefelsäure + 2 g Celite; darüber 2 ml 7,5%ige Weinsäure + 2 g Celite. — *C.* 2 ml 10%ige Schwefelsäure + 2 g Celite; darüber 2 ml 20%ige K_3PO_4-Lösung + 2 g Celite. Die Proben werden in Chloroform gelöst. Säule *A* wird auf Säule *B* gesetzt. Enthalten die Proben Barbiturate, so wird Säule *A* auf Säule *C* gesetzt. Die Extrakte werden mit 4 Vol. Äther gemischt auf die Säule gegeben und

mit Äther nachgespült. Acetophenetidin als neutrale Verbindung wird nicht absorbiert. Coffein wird an H_2SO_4-Celite absorbiert und mit Chloroform eluiert. Acetylsalicylsäure wird an $NaHCO_3$-Celite, Barbitursäure dagegen an Na_3PO_4-Celite festgelegt. Beide Komponenten werden mit Eisessig-Chloroform eluiert. Codein und Antihistamine werden von den Weinsäure- und H_2SO_4-Celiten aufgefangen und durch Triäthylamin-Chloroform ausgewaschen. Die gesamte Analyse kann in etwa 90 min durchgeführt werden. Arbeitsvorschriften und Wellenlängen für die Messung der einzelnen Komponenten im Beckman-Spektralphotometer Mod. DU sowie die Ergebnisse der Vergleichsanalysen aus 5 Laboratorien sind im Original enthalten.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 243—247 (1960). Food a. Drug Admin., Dep. Health, Education and Welfare, Baltimore, Md. (USA). A. Niemann

Über die Auftrennung und Bestimmung der Rhabarber (Rh)-Anthrachinone mittels Elektrophorese (A), Gegenstrom-Verteilung (B) und Papierchromatographie (C) berichtet G. M. Nano[1]. A. Man verwendet nach der Methode von J. W. Fairbairn[2] gewonnene oder durch Soxhlet-Extraktion mit Chloroform oder Alkohol hergestellte Rh-Auszüge. Die Auftrennung der Komponenten läßt sich am besten erreichen bei Verwendung von Schl. & Sch.-Papier 2043a oder b oder Whatman-Papier Nr. 1 oder 4, die mit Borsäure-Natriumcarbonat-Puffer von p_H 9,5 getränkt wurden. Bei 400 V Spannung und 11 Milliamp. Stromstärke erreicht man innerhalb von 24 Std eine gute Auftrennung bei Anwendung der Technik von B. Sansoni und R. Klement[3]. Bei Einsatz von 15 mg eines in 3 ml 60%igem Alkohol gelösten Chloroformextraktes erhält man insgesamt 4 gut getrennte Banden, die durch ihre Fluorescenz im UV-Licht lokalisiert und nach ihrer Eluierung nach Verfahren C. weiter untersucht werden können. — B. Bei der Verwendung eines Craig-Apparates mit 200 Stufen benützt man als polare Phase 0,5 m Phosphat- oder Boratpuffer, als organische Phase Toluol, Chloroform oder Essigester. Es läßt sich durch geeignete Variation dieser Technik (Einzelheiten und Verteilungsdiagramme im Original) die Auftrennung von 2 g Rh-Extrakt in Rhein, Frangula-Emodin, Physcion, Aloe-Emodin und Chrysophansäure erreichen. — C. Man verwendet als Fließmittel die Systeme Butanol-27%iges Ammoniak; Wasser-Benzol-Aceton (2:4:1) oder Äthylacetat-Wasser-Propanol (5:2:3) (ohne Angabe von Arbeitsanweisungen).

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **35**, 451—458 (1960). Inst. Chim. pharm. tox., Turin (Italien). — [2] J. Pharmac. Pharmacol. **3**, 95 (1951). — [3] Angew. Chem. **66**, 598 (1954); vgl. diese Z. **149**, 286 (1956). K. Söllner

Über die quantitative Bestimmung der Anthrachinone von Rheum palmatum L. berichtet ausführlich W. Floret[1]. Wichtig war die Art der Hydrolyse und die Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels. So wurden isoliert *Chrysophanol*, *Physcion*, *Aloeemodin*, *Rheumemodin* und *Rhein*. Für die Versuche wurde mit fermentaktiver und -inaktiver frischer Rhizoma Rhei gearbeitet. Die Fermentabtötung wird mit 70—90%igem Alkohol bei mäßiger Wärme erreicht. *Zur Bestimmung der freien Anthrachinone* werden 100 mg Droge mit 30 ml wasserfreiem Benzol 2 Std am Rückflußkühler erwärmt. Zwischendurch wird das Lösungsmittel einmal erneuert. Die Extrakte werden durch Watte in einen Scheidetrichter übergeführt. *Zur Bestimmung der gesamten, glykosidisch gebundenen Anthrachinone* werden 100 mg Droge mit 20 ml 0,5%iger Salzsäure 15 min am Rückflußkühler gekocht. Mit 30 ml durch den Kühler zugegebenem Benzol wird einige Minuten ausgeschüttelt. Die saure Phase wird nochmals mit 20 ml Benzol am Rückflußkühler erhitzt und warm durch Watte filtriert. Mit wenig Benzol werden Trichter und Watte reingespült, zum Drogenrückstand gegeben und 30 min mit einer

Mischung aus 15 ml Benzol und 15 ml Methanol gelinde erwärmt. Der zur Trockne eingedampfte Extrakt wird mit 10—20 ml Benzol aufgenommen und zu den Ausschüttelungen in den Scheidetrichter gegeben. Die Benzolphase wird mit Natriumsulfat von Schmutzanteilen gereinigt. Darauf wird die Benzollösung mit 30 ml 5—10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach zwei weiteren Ausschüttelungen mit 10 oder 20 ml wird vorsichtig mit konz. Salzsäure angesäuert, und in einen 2. Scheidetrichter wird das so von den übrigen Anthrachinonen abgetrennte *Rhein* in Benzol zurückgeschüttelt. Diese Benzollösung wird mit 30 ml und dann mit 20 ml 5%iger Natronlauge ausgeschüttelt und auf 100 ml aufgefüllt. Im Eppendorf-Photometer wird mit Filter Cd 509 nm und 10 mm-Küvette nach 5 min die Extinktion gemessen. — Zur Oxydation vorhandener Anthranole wird das Kölbchen 15—30 min im Wasserbad erhitzt, danach wird erneut ausgemessen. Aus dem Extinktionsunterschied errechnet sich der Gehalt an *Rheinanthranol*. — Die mit Hydrogencarbonat behandelte Benzollösung wird in einem Meßkolben aufgefüllt und mit Filter Hg 436 nm ausgemessen. Dann erfolgt wieder 30 min Oxydation in der Hitze, Ansäuerung mit konz. Salzsäure und Zurückschüttelung mit demselben Benzol, in dem sich die Anthrachinone vor der Oxydation befanden. Die Benzollösung wird wieder ausgemessen. Aus dem Extinktionsunterschied errechnet sich der *Anthranolgehalt* dieser Verbindungen. Durch weitere Ausschüttelungen mit 5%iger Natronlauge und Einstellung auf p_H 11 mit Salzsäure, gefolgt von Benzolausschüttelung lassen sich *Chrysophanol* und *Physcion* abtrennen und mit Filter Hg 436 nm ausmessen. Nach starkem Ansäuern lassen sich die beiden *Emodinanteile* ebenso ausschütteln und messen.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 945—948 (1960). Mülheim/Ruhr-Saarn.

B. Rossmann

Eine elektrophoretisch-colorimetrische Methode zur Bestimmung von Frangula-Oxymethylanthrachinonen (O-A) neben Phenolphthalein (PP) in flüssigen pharmazeutischen Präparaten geben M. Sterescu und V. Pelloni[1] an. — *Arbeitsweise.* I. Bestimmung von PP: Auf einem mit 0,1 n Natronlauge getränkten, 3×40 cm großen Whatman Nr. 1-Papierstreifen trägt man 0,01 ml der Analysenprobe — 12 cm vom Ende des Streifens entfernt — auf und elektrolysiert 3 Std lang mit 120 V äußerer Stromspannung, einer spezifischen Spannung von 4 V/cm und 0,3 mA/cm Papierbreite Stromstärke bei 20° C. Dann schneidet man die rotgefärbte PP-Bande aus, schüttelt das Papier 2 min lang mit 6 ml 0,1 n Natronlauge aus, gießt das Eluat möglichst vollständig in ein graduiertes Reagensglas, schüttelt das Papier anschließend mit 2 ml Alkohol aus, bringt auch diesen in das Reagensglas, so daß dessen Inhalt 8 ml erreicht, ermittelt die Extinktion dieser Farblösung in einer 1 cm-Küvette bei 530 nm unter Vorschalten eines Filters S_{53} und vergleicht den gefundenen Wert mit einer auf analoge Weise aufgestellten Eichkurve. — *II. Bestimmung der O-A.* Man erwärmt 10 ml der Analysenprobe nach Zugabe von 1 ml Salzsäure (D 1,19) und 10 ml Chloroform (Clf) unter Rückfluß 1 Std lang auf dem siedenden Wasserbad, trennt nach dem Abkühlen in einem Scheidetrichter die Clf-Phase ab, schüttelt diese 4mal mit je 5 ml 5%iger Natronlauge aus, füllt die vereinigten alkalischen Auszüge mit 5%iger Natronlauge auf 25 ml auf und führt mit 0,025 ml dieser Flüssigkeit die Elektrophorese nach dem bei I beschriebenen Verfahren durch. Den 1 cm von der Startlinie in Richtung des positiven Pols erscheinenden rötlichen Streifen extrahiert man nach dem Ausschneiden, wie unter I beschrieben, bestimmt die Extinktion des Auszuges in einer 1 cm-Küvette mit Filter S_{53} und vergleicht mit einer Eichkurve, die man unter Verwendung von 1,8-Dihydroxyanthrachinon aufgestellt hat (Photos der Pherogramme, Eichkurven und Wertetabelle im Original).

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 121—124 (1960). Chem.-Pharmaz. Forsch.-Inst., Bukarest (Rumänien). K. Söllner

Die Trennung von Terpen (T)- und Hydrophenylpropan (HPP)-körpern in ätherischen Ölen führen E. Stahl und L. Trennheuser[1] mittels eines gaschromatographischen Verfahrens in Kombination mit Dünnschichtchromatographie durch. Die Arbeit enthält tabellarische Zusammenstellungen der wichtigsten Daten der untersuchten T und HPP und mehrere Verteilungsdiagramme sowie Angaben über das verwendete Säulen-Füllmaterial.

[1] Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **293**, 826—837 (1960). Botan. Inst., Univ. des Saarlandes. K. Söllner

Zum Nachweis von Ascorbinsäure in Vitaminpräparaten macht A. Goudswaard[1] Vorschläge. Der in verschiedenen Pharmakopöen angeführte Nachweis mit Eisen(II)-sulfat wird dahingehend vereinfacht, daß man zu Lösungen von Ascorbinsäure (0,1—1%ig) $CaCO_3$ und dann einige Körnchen Eisen(II)-sulfat zufügt und darauf 1 min lang schüttelt. Die 0,1%ige Lösung färbt sich innerhalb 1 min deutlich violett. 1—2 Tage alte Lösungen geben diese Farbreaktion nicht mehr. Zum Nachweis von Vitamin C in Ampullen wird die Jodoformreaktion nach van Lieben herangezogen, bei der man die Ascorbinsäure zunächst in die Dehydroform überführen muß. Man oxydiert dazu mit 0,1 n Jodlösung bis zum Umschlag mit Stärke, versetzt dann mit 4 n Natronlauge, worauf sich in Gegenwart von Luftsauerstoff eine rosa Färbung entwickelt, die nach 30 min ihr Maximum erreicht und bei 510 nm maximal absorbiert.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 659—660 (1960) [Holländisch]. Rijks-Inst., Pharm.-therapeut. Onderzoek Leiden (Holland). L. Acker

Chloramphenicol. *Die UV-spektrophotometrische Bestimmung von Chloramphenicol (Chl) in Anwesenheit anderer, UV-absorbierender Substanzen* beschreibt S. Leclercq[1]. — *Prinzip.* Man ermittelt die UV-Absorption des in Lösung gebrachten Stoffgemisches bei folgenden 5 Wellenlängen: 260, 280, 310, 330 und 340 nm und kann durch Einsetzen der hierbei gefundenen Absorptionswerte in die, im theoretischen Teil der Arbeit entwickelten Formeln die Extinktion des Chl berechnen, wobei die durch die übrigen Komponenten bewirkten Störungen eliminiert werden. Verf. demonstriert die Anwendung des Verfahrens an Hand von 3 Beispielen, bei welchen folgende Stoffgemische untersucht werden. A. Chl 10 mg, Polyäthylenglykol 200 mg, Sulfacetamid-Natrium 200 mg, Wasser ad 2 g. B. Chl 10 mg, Sulfathiazol 110 mg, Sulfanilamid 280 mg. C. Chl 10 mg, Sulfathiazol 100 mg, Sulfadimidin 200 mg, Propylenglykol 400 mg, Carboxymethylcellulose 8 mg, Wasser ad 2 g. Während beispielsweise bei der UV-Absorptionsmessung einer einzigen der angegebenen Wellenlängen 115% der vorgelegten Chl-Menge gefunden werden, ergibt die nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführte Berechnung 100% der Theorie (Formulierungen und Wertetabelle im Original).

[1] Pharmac. Belgique, N. S. **15**, 321—326 (1960). Lab. Biol., Service Contrôle Médicaments, Assoc. Pharm. (Belgien). K. Söllner

Eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Chloramphenicol gründen G. Franchi und C. Pellerano[1] auf seine Veresterung mit Propionsäureanhyhrid. Diese Veresterung verläuft, wie M. Pesez[2] gezeigt hat, in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator bei Raumtemperatur. Den Propionsäureanhydrid-Überschuß läßt man mit einem Überschuß an Anilin in benzolischer Lösung reagieren, dessen unverbrauchten Rest man in Eisessig mit Perchlorsäure titriert. — *Ausführung der Bestimmung.* 0,05—0,10 g Chloramphenicol versetzt man im Glasschliffkolben mit 2 ml Reagenslösung (siehe unten) und fügt nach 30 min genau 20 ml Eisessig und 20 ml 0,1 m Anilinlösung in Benzol hinzu. Man schüttelt und

läßt 5 min stehen, worauf man potentiometrisch oder nach Zugabe von 5–6 Tr. Indicatorlösung (0,1%ige Lösung von Kristallviolett in mit Alizarin gesätt. Eisessig) mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in Eisessig (gegen Natriumcarbonat eingestellt) titriert. Gleichzeitig führt man eine Blindbestimmung unter gleichen Bedingungen durch. Aus der Differenz beider Titrationswerte berechnet man das Ergebnis, wobei 1 ml Perchlorsäure 0,01615 g Chloramphenicol entsprechen. — Die Umesterung von *Chloramphenicol-succinat und -cinnamat* erfordert 2 Std Einwirkungszeit des Reagenses, zur Bestimmung des *Palmitats* ist Erwärmen auf 50–60° C erforderlich, da es sich sonst nicht löst. *Chloramphenicol in Zäpfchen und Pillen* extrahiert man zuerst in Gegenwart von Polyäthylenglykolen aus ihrer Lösung mit Äther und verdampft einen Teil des Extrakts im Kolben, in dem der Rückstand, wie beschrieben, der Analyse unterworfen wird. Von *Pomaden mit Vaseline oder Vaselineöl* wägt man 1 g ab und versetzt diese Menge mit dem Reagens und erwärmt 30 min auf etwa 50° C. Auch bei der Blindbestimmung wird die Probe 30 min bei gleicher Temperatur gehalten. Die Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend. — *Reagens nach Pesez.* 15 min vor Gebrauch löst man 1 g p-Toluolsulfonsäure, frei von Schwefelsäure, in 30 ml Eisessig und fügt 5 ml Propionsäureanhydrid zu.

[1] Ann. Chimica **50**, 134–139 (1960). Inst. Chim. farmaceutica e toxicologia, Univ. Siena (Italien). — [2] Bull. Soc. chim. France **21**, 1237 (1954). H. Freytag

Alkaloide. *Für die titrimetrische Bestimmung der Nicotin- neben der Nornicotinfraktion in Tabakblättern* haben R. H. Cundiff und P. C. Markunas[1] folgende *Arbeitsweise* entwickelt: In einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben durchfeuchtet man 2,5 g (genau gewogen, E) fein gepulverten Tabak mit 15 ml 5%iger Essigsäure, pipettiert 100 ml einer Mischung gleicher Volumina Benzol und Chloroform zu, versetzt anschließend mit 10 ml 36%iger Natronlauge und schüttelt 20 min lang intensiv durch. Nach Einschütteln von 4,5–5 g Filter-Cel filtriert man die organische Phase durch ein Whatman Nr. 2-Filter ab. Sollte das Filtrat nicht völlig blank sein, so muß es nach Durchschütteln mit weiteren 2–2,5 g Filter-Cel erneut filtriert werden. Dann pipettiert man in 2 Erlenmeyer-Kolben je 25 ml der Alkaloidlösung, bläst während 5 min durch Kolben I einen Luftstrom, gibt dann 2 Tr. einer Lösung von 0,5 g Kristallviolett in 100 ml Essigsäure (Indicator) zu und titriert mit 0,025 n Perchlorsäure (siehe unten) auf Grün (Verbrauch: V_1). Den Inhalt des zweiten Kolbens versetzt man mit 1 ml Acetanhydrid, nach 15 min gibt man 25 ml Essigsäure und 2 Tr. Indicatorlösung zu und titriert mit 0,025 n Perchlorsäure auf Blaugrün (Verbrauch: V_2). Ist n die Normalität der Perchlorsäure, so erhält man den Prozentgehalt des Analysenmaterials an Gesamtalkaloiden (als Nicotin berechnet) aus der Formel: $V_1 \cdot n \cdot 32{,}45/E$, den Prozentgehalt an tertiären Alkaloiden (als Nicotin berechnet) aus: $(2\,V_2 - V_1) \cdot n \cdot 32{,}45/E$ und den Prozentgehalt an sekundären Aminalkaloiden (als Nornicotin berechnet) nach: $2\,(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 29{,}64/E$ (Wertetabellen im Original). — *0,025 n Perchlorsäure.* Man gibt in eine frisch geöffnete 5 l-Flasche Essigsäure 4,7 ml 72%ige Perchlorsäurelösung und titriert mit dieser Lösung eine Auflösung von 0,1 g (genau gewogen $= E_a$) Kaliumhydrogenphthalat (NBS) in 50 ml Essigsäure nach Zusatz von 2 Tr. Indicatorlösung auf Blaugrün (Verbrauch V_a). Ebenso titriert man 50 ml Essigsäure (Verbrauch V_b). Die Normalität ist $n = E_a \cdot 4{,}987/V_a - V_b$.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 519–524 (1960). R.J. Reynolds Tabacco Co., Winston-Salem, N.C. (USA). K. Söllner

Für die spektrophotometrische Bestimmung der Gesamtalkaloide von Tabakblättern empfehlen C. L. Ogg, W. W. Bates jr., E. Cogbill, L. S. Harrow und E. L. Petersen[1] folgendes *Verfahren*: Man bringt etwa 2–5 g Tabakpulver (genau

gewogen) in einen geeigneten Apparat für Wasserdampfdestillation, beschickt die mindestens 1 l fassende Vorlage mit 25 ml Salzsäure (1 + 4), läßt das Ende des Kühlers in die Säure eintauchen und gibt zu dem Inhalt des Destillierkolbens 50 ml einer mit Natriumchlorid gesättigten Lösung von 300 g NaOH in 700 ml Wasser. Nun führt man die Wasserdampfdestillation durch und sorgt durch geeignete Heizung dafür, daß das Flüssigkeitsvolumen im Destillierkolben annähernd konstant bleibt. Nachdem etwa 900 ml Kondensat in der Vorlage sind, fängt man weitere etwa 100 ml Kondensat getrennt auf und versetzt hiervon eine Probe mit einigen Tropfen einer klarfiltrierten und farblosen Lösung von 120 g $SiO_2 \cdot 12\ WO_3 \cdot 26\ H_2O$ in 1 l Wasser. Tritt keine Fällung auf, so ist die Destillation der Alkaloide beendet und man füllt deren Inhalt mit Wasser auf 1000 ml auf. Zur spektrophotometrischen Ermittlung der Alkaloide verdünnt man, falls erforderlich, einen aliquoten Teil des sauren Destillates soweit mit 0,05 n Salzsäure, daß dessen UV-Absorption bei 259 nm zwischen 0,5 und 0,8 liegt und bestimmt die UV-Absorption bei 236,259 und 282 nm (A). Den korrigierten Wert A'_{259} berechnet man durch Einsetzen der gemessenen Absorptionswerte in die Formel: $A_{259} - {}^1/_2\ (A_{236} + A_{282})$. Die Konzentration der Alkaloide (c), als Nicotin berechnet in Gramm/Liter Destillat ergibt sich aus der Gleichung: $C = (A'_{259}/34{,}3) \cdot b$, wobei b die Länge der Küvette in Zentimeter bedeutet. Der Prozent-Gehalt der Analysenprobe $= c \cdot$ Volumen des Destillates $\cdot$ 100/g Einwaage. Die Einzelbestimmung der sekundären und tertiären Alkaloidfraktion (als Nicotin bzw. Nornicotin berechnet) führt man nach der Methode von R. K. Cundiff und P. C. Markunas[2] aus.

[1] J. Assoc. off. agric. Chem. **43**, 524—529 (1960). Eastern Reg. Res. Lab., Agric. Res. Service, U.S. Dept. Agric., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chem. **43**, 519 (1960); vgl. vorstehendes Referat. K. Söllner

Die Bestimmung der Cinchona-Alkaloide mit Hilfe der IR-Spektrophotometrie untersuchen A. L. Hayden und O. R. Sammul[1]. Die Versuche werden an *Chinidin, Chinin, Cinchonin* und *Cinchonidin* mit der KBr-Technik ausgeführt. Cinchonin und Cinchonidin folgen bei 13,08 bzw. 13,19 μ dem Lambert-Beerschen Gesetz von 0,4% an. Bei Chinidin und Chinin treten beim Verreiben dimorphe und amorphe Formen auf. Man erhält deshalb anomale Spektren, die keine Bestimmung gestatten. Für Chinin kann man eine annähernd lineare Abhängigkeit der Absorption bei 8,02 μ von der Konzentration erhalten, wenn die KBr-Preßlinge vorher auf mindestens 75° C erhitzt werden.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. **49**, 497—502 (1960). Div. Pharmac. Chem., Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA). B. Rossmann

Für die Abtrennung und Reinigung von Morphin aus Opium und dessen quantitative Bestimmung schlägt A. Baerheim Svendsen[1] folgendes *Verfahren* vor: Man verreibt 1 g Opium mit Ammoniak und Aluminiumoxid (Merck — zur Chromatographie), überführt das Gemisch quantitativ in eine Chromatographierröhre von 17 mm ⌀ und eluiert mit 200 ml Chloroform-Isopropanol (3 + 1 v/v). Aus dem Eluat schüttelt man das Morphin mit Natronlauge aus und fällt es nach bekanntem Verfahren mit Fluordinitrobenzol inAceton als Dinitrophenyläther aus. Die Papierchromatographie führt man auf Whatman-Papier Nr. 1 absteigend mit dem System n-Butanol-Essigester-Wasser (4:1:5) aus. Nach Ausschneiden der im UV-Licht fluorescierenden Morphinflecken kann man diese eluieren und colorimetrisch bestimmen. Ebenso läßt sich die Abtrennung des Alkaloides papierelektrophoretisch durchführen, indem man die Substanzlösung auf einen Streifen Whatman Nr. 1-Papier aufträgt, dieses nach dem Trocknen des Lösungsmittels mit

10%iger Essigsäure besprüht und die Elektrophorese in einem „Elektrorheophor"-Apparat (Ets. Gerard Pleuger, Antwerpen) mit 500 V Spannung ausführt (Wertetabellen im Original).

[1] Pharmazie **15**, 550—552 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Oslo (Norwegen).
K. Söllner

Für die chromatographische Trennung von Ergotamin (Et) von anderen Arzneistoffen in Kopfschmerz-Tabletten und seine colorimetrische Bestimmung gibt T. G. Alexander[1] folgende *Arbeitsweise* an: Man mischt die etwa 2,5 mg Et-tartrat entsprechende Menge der feingepulverten Tabletten mit 5 ml 1%iger Weinsäurelösung, läßt 30 min lang stehen, schüttelt dann mit 5 ml Chloroform (Clf) und 1 ml 10%iger $NaHCO_3$-Lösung, wobei die wäßrige Phase alkalisch reagieren muß und teigt das Gemisch mit 7 g Celite 545 (Johns-Manville, Reinigung siehe unten) an. Man überführt die Mischung quantitativ unter Nachspülen mit Clf blasenfrei in ein mit einem Glaswattebausch versehenes Chromatographierrohr (200 × 25 mm) (*A*). Nun füllt man ein zweites Rohr mit einer Anreibung von 4 g Celite und 3 ml wäßriger Citronensäurelösung (1 + 1) (*B*), ein weiteres mit 2 g Celite, welches mit 2 ml einer 0,025 m Lösung von $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ (p_H 3,5 ± 0,2) angeteigt wurde und bedeckt diese Säule mit einer Mischung von 2 g Celite und 2 g Wasser (*C*). Dann befestigt man *A* über *B*, gibt auf die Spitze von *A* 50 ml wassergesättigten Äther und fängt das aus *B* tropfende Eluat in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben auf. Man eluiert auf gleiche Weise mit 50 ml wassergesättigtem Clf, spült den Auslauf von *A* mit Clf und entfernt *A*. Dann läßt man *B* völlig austropfen und wäscht nochmals mit 25 ml H_2O-gesättigtem Clf nach. Nun dampft man die gesammelten Eluate in einem Luftstrom zur Trockne ein, nimmt den Rückstand unter Eiskühlung in 3 ml einer frisch bereiteten Mischung gleicher Volumen 1%iger wäßriger Weinsäurelösung und Alkohol auf und versetzt die Lösung mit 6 ml Farbreagens (siehe unten). Waren Alkaloide der Ergotoxingruppe im Analysenmaterial vorhanden, so erfolgt Blaufärbung, deren Extinktionswert bei 550 nm man 30—60 min nach Zusatz des Farbreagenses ermittelt und mit dem von Standardlösungen vergleicht. Betrachtet man nun *B* kurz unter der UV-Lampe, so zeigt die Säule, wenn Et und zugleich wasserlösliche Secale-Alkaloide (siehe unten) vorhanden sind, zwei blau fluorescierende Zonen. Man mischt nun den aus der Röhre genommenen Inhalt von *B* in einem Becherglas mit 8 g $NaHCO_3$ und 25 ml Wasser, spült den Brei, von dessen alkalischer Reaktion man sich überzeugt hat, mit Wasser quantitativ in einen Schütteltrichter, schüttelt 5mal mit je 10 ml Clf aus, filtriert die Clf-Auszüge in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Clf bis zur Marke auf. Einen 0,25 mg Et entsprechenden Anteil dieser Lösung verdunstet man in einem Luftstrom ohne Erwärmen, den Rückstand löst man in 5 ml alkoholischer Weinsäurelösung, gibt 10 ml Farbreagens zu, führt die Messung der Extinktion 30—60 min nach dessen Zusatz bei 550 nm durch und vergleicht mit analog behandelten Et-Standardlösungen. Zur papierchromatographischen Identifizierung des Alkaloides verdampft man einen aliquoten, 2,5 mg Et entsprechenden Anteil der Clf-Lösung und nimmt den Rückstand in 0,5 ml Clf auf. Inzwischen tränkt man einen etwa 20 × 20 cm großen Bogen Arthur H. Thomas Co. Nr. 3677-Papier mit einer frisch bereiteten Mischung aus 10 Vol. Dimethylphthalat und 90 Vol. Clf, läßt das Papier 15 min lang trocknen, dann beschickt man die Startlinie mit je 10 µl der zu testenden sowie Et-Standardlösung, läßt trocknen und entwickelt aufsteigend nach bekanntem Verfahren in einer 2 Std lang äquilibrierten Kammer mit dem unten angegebenen Fließmittel. Nach etwa 3stündiger Laufzeit entnimmt man das Papierchromatogramm, läßt es über Nacht trocknen und betrachtet es im UV-Licht. Der hierbei erscheinende gelbe Fluorescenzfleck muß den gleichen R_f-Wert zeigen wie die Bezugssubstanz; sind weitere fluorescierende Flecken zu sehen, dann

entspricht das zu untersuchende Präparat nicht den Bestimmungen der USP. — Soll der *Gehalt an wasserlöslichen Secale-Alkaloiden* bestimmt werden, so führt man das beschriebene Verfahren mit der Säulenfüllung *C* durch. — *Reinigung von Celite.* Man kocht 150 g des Absorptionsmittels mit 1 Liter Salzsäure (1 + 1) 10 min lang, kühlt, saugt ab und wäscht mit dest. Wasser säurefrei und trocknet bei 100° C. — *Farbreagens.* Man löst 1,25 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in einer gekühlten Mischung von 650 ml Schwefelsäure und 350 ml Wasser, der 0,5 ml 9%iger Eisen(III)-chloridlösung zugesetzt worden waren. — *Fließmittel.* Man löst 7,1 g Natriumcitrat in Wasser zu 100 ml, stellt die Lösung mit 2 n Salzsäure auf p_H 4,7 ein, schüttelt kräftig mit 70 ml Formamid und 9 ml Dimethylphthalat durch, trennt die organische Phase ab und stellt den wäßrigen Anteil mit 2 n Salzsäure oder 2 n Natronlauge auf p_H 5,2 ein.

[1] J. Assoc. off agric. Chemists **43**, 224—229 (1960). Food and Drug Administ., Div. Pharmac. Chem., Washington 25, D.C. (USA). K. Söllner

Für die photometrische Mikrobestimmung von Brucin läßt sich nach den Angaben von J. Zarnack und S. Pfeifer[1] folgendes *Verfahren* anwenden: In einem Schliffreagensglas verdampft man einige Milliliter der zu analysierenden alkoholischen Brucinlösung auf dem Wasserbad zur Trockne. Den in Eiswasser gekühlten Abdampfrückstand versetzt man mit genau 2 ml eisgekühlter 84%iger Phosphorsäure, schüttelt 1 min lang intensiv um, gibt 3 ml eisgekühltes Farbreagens (siehe unten) zu und schüttelt wieder 10 sec lang kräftig durch. Genau 1 min nach Zugabe des Farbreagenses bestimmt man die Extinktion der rotvioletten Lösung in einer 1 cm-Küvette — bei höheren Konzentrationen an Brucin mit Extinktionen über 1,0 in 0,5 cm-Küvetten — gegen einen Leeransatz der Reagentien und vergleicht die gefundenen Werte mit einer durch analoge Verarbeitung von Brucins-Standardlösungen aufgestellten Eichkurve. Es lassen sich Mengen von 20—500 µg Brucin mit einem Fehler von 3% ermitteln (Wertetabellen im Original). Sind mehr als 2 mg Strychnin vorhanden, so wird die Reaktion gestört. — *Farbreagens.* Man löst 0,1 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ in 100 ml 84%iger Phosphorsäure.

[1] Pharmazie **15**, 410—414 (1960). Pharmaz. Inst., Humboldt. Univ. Berlin. K. Söllner

4. Analyse von biologischem Material

Einen radiometrischen Nachweis von Tritium-markiertem Tetracyclin in Serum und Plasma von Versuchstieren beschreiben E. I. Takesue, G. Tonelli, L. Alfano und D. A. Buyske[1]. In vivo und in vitro-Versuche bei Hund und Ratte liefern gut übereinstimmende Ergebnisse. Als Gerinnungsmittel setzt man dem Blut Heparin zu, denn nur dabei entsprechen Plasma- und Serumkonzentration einander. — *Arbeitsweise.* Man verwendet zu den Versuchen ein Präparat, das man sich aus Chlortetracyclin herstellt. Man gibt 1,0 g Chlortetracyclin 0,14 g 10%iges Palladium auf Aktivkohle, 12,00 ml Dioxan, 0,50 ml Triäthylamin und 7,7 ml Tritiumgas zusammen. Das entstandene Tetracyclin verdünnt man um das 130fache mit unmarkiertem Tetracyclin, so daß man je Milligramm eine Aktivität von 13 µC erhält. Nachweisbar sind 0,05 µg Tetracyclin mit einer Genauigkeit von ± 5%. — Man gibt 0,20 ml Plasma in ein etwa 8,5 g-Zählglas, das 3,0 ml 1,0 n alkoholische Hyaminhydroxidlösung enthält, setzt 14 ml Phosphorlösung (siehe unten) zu und schüttelt um. Die Lösung soll klar sein, eine etwaige Trübung löst sich bei Zugabe von 1,0 ml abs. Alkohol. Man kühlt das Glas auf die Temperatur der Zählkammer ab (— 4° C) und mißt die Radioaktivität. Sie bleibt, sofern die Proben bei — 4° C aufbewahrt werden, 2 Wochen unverändert. Die Messungen werden hier in einem

Tri-Carb Liquid Scintillation Spectrometer der Packard Instrument Co. bei einer Spannung des Photomultipliers von 1075 V und des Diskriminators von 10, 50 und 100 V durchgeführt. Dann setzt man der Probe 0,10 ml einer Standardlösung (siehe unten) zu und mißt den Anstieg der Radioaktivität. — *Phosphorlösung.* 4 g Diphenyloxazol und 0,05 g 1,4-Di-2-(5-phenyloxazolyl)-benzol werden in 1 l Toluol gelöst, das 1,5% Eisessig enthält. — *Standardlösung.* Toluol mit bekanntem Tritiumgehalt (New England Nuclear Corp., Boston).

[1] Int. J. appl. Radiat. 8, 52—59 (1960) Exp. Therapeut. Res. Stat. Lederle Labors., Pearl River, N.Y.(USA). URSULA BAUMANN

Bei einer vergleichenden mikroanalytischen Untersuchung von venösem und Capillar-(Fingerspitzen)-Blut stellen C. L. J. VINK und A. A. KROES[1] keine Unterschiede im Gesamtprotein- und Calciumgehalt fest (Proteinbestimmung nach der Biuretmethode[2], Calciumbestimmung durch colorimetrische Mikrotitration mit ÄDTA gegen Murexid bei 575 nm). Es scheint danach, daß die Mikromethoden der Blutuntersuchung auch mit Capillarblut durchgeführt werden können, d. h. daß die Art der Entnahme keine Verfälschung der Werte verursacht.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 702—708 (1960). Pediat. Dept., Univ. Hosp., Leiden (Holland). — [2] REINHOLD, J. G.: Standard Methods of Clin. Chemistry, Vol. I, Acad. Press, New York, S. 88, 1953. URSULA BAUMANN

Eine Untersuchung über die besten Bedingungen bei der alkalischen Veraschung zur Bestimmung von proteingebundenem Jod im Serum führen O. P. FOSS, L. V. HANKES und D. D. VAN SLYKE[1] durch. Die erarbeitete Methode unterscheidet sich von den früher beschriebenen[2,3] vor allem dadurch, daß der Jodverlust so herabgesetzt ist, daß man auf die Verwendung von ^{131}J zur Bestimmung der Blindwerte verzichten kann. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1 ml Serum (bei $< 15\,\mu g$ Jod/100 ml, sonst weniger) mit 7 ml Wasser, 1 ml 10%iger Zinksulfatlösung und 1 ml 0,5 n Natronlauge, rührt den sich bildenden Niederschlag um, läßt 10 min bei Zimmertemperatur stehen und zentrifugiert mit etwa 1000 g. Nach Abgießen der überstehenden Lösung wäscht man den Niederschlag unter Aufwirbeln dreimal mit je 10 ml jodfreiem Wasser. Dann löst man in 1 ml 2 n Kalilauge, spült den Glasstab mit 1 ml Wasser ab und dampft die vereinigten Lösungen ab und trocknet den Rückstand über Nacht in einem Trockenschrank bei 115° C. Hierauf überführt man das Glas in einen kalten Muffelofen (nur für diese Analyse bestimmt) und heizt diesen innerhalb von 30 min auf 600° C auf. Man beläßt die Proben 1 Std bei 600° ± 10° C. Während der Anheizzeit soll die Ofentür nicht geöffnet werden, danach wird sie in Abständen von 5, 20 und 40 min jeweils etwa 15 sec geöffnet, um die Luft im Ofen zu erneuern. Nach dem Abkühlen gibt man 10 ml Wasser zur Asche, rührt um und zentrifugiert 10 min. 4 ml der überstehenden Lösung versetzt man in einer Küvette (15×125 mm-Röhre) mit 0,5 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung (siehe unten) sowie 1 ml Schwefelsäure-Salzsäure-Reagens (siehe unten) (CO_2-Entwicklung, tropfenweise Zugabe!), stellt die Küvette 10 min in ein Wasserbad von 37° C, gibt 1 ml Cer(IV)-sulfatlösung (siehe unten) zu, und mißt die Extinktion nach 20 min bei 420 nm gegen Wasser. Die Extinktion einer Reagentienblindprobe muß abgezogen werden. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. Die dazu verwendete Lösung enthält neben wechselnden Mengen Jod (zwischen 0,01 und 0,06 μg/ml) 0,4 ml 2 n Kalilauge, 0,5 ml Arsenitlösung, 2,6 ml Wasser und wird mit Wasser auf 4,5 ml aufgefüllt. Dann setzt man 1 ml Schwefelsäure-Salzsäure (siehe unten) zu, erwärmt auf 37° C, gibt 1 ml Cer(IV)-sulfatlösung (siehe unten) zu und mißt die Extinktion nach 20 min. — *Natriumarsenitlösung.* 6,50 g $NaAsO_2$ oder 4,95 g As_2O_3 löst man in

25 ml Natronlauge und füllt mit Wasser auf 1 Liter auf. — *Schwefelsäure-Salzsäure-Reagens.* Man versetzt eine Lösung von 98 ml konz. Schwefelsäure in 300 ml Wasser mit 27 ml konz. Salzsäure und füllt mit Wasser auf 500 ml auf. — *Cer(IV)-sulfatlösung* (0,02 n in 1,6 n Schwefelsäure). Man löst 12,65 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ in 500 ml Wasser und 230 ml 7 n salzsäurefreier Schwefelsäure, kocht 5 min und füllt nach dem Abkühlen auf 1000 ml auf. Die Lösung ist in einer dunklen Flasche 1 Monat haltbar.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 301—326 (1960). Med. Res. Center, Brookhaven Nat. Lab., Upton, N. Y. (USA). — [2] Barker, S. B., M. J. Humphrey u. M. H. Soley: J. clin. Invest. **30**, 55 (1951); vgl. diese Z. **135**, 458 (1952). — [3] Hankes, L. V., L. Lutwaak u. D. D. van Slyke: unpublihsed.

Ursula Baumann

Die optimalen Bedingungen zur Fraktionierung des menschlichen Serums durch Celluloseacetat-Elektrophorese und zum Anfärben der Fraktionen mit Lissamin Grün ermittelt C. J. Brackenridge[1]. Man legt die Celluloseacetatstreifen (18 × 5 cm) über Nacht in Pufferlösung 1 (siehe unten) und trägt 10 μl Serum strichförmig auf. Man spannt die Streifen in die Apparatur (hier von Shandon Scientific Co. Ltd., London[2]) ein und elektrophoresiert 100 min bei 160 V. Dann denaturiert man die Proteine 20 min in 3%iger Sulfosalicylsäurelösung, wäscht mit Wasser nach und legt das Papier 135 min in ein Farbbad (siehe unten) von 30° C. Dann wäscht man mit verdünnter Essigsäure nach (16 ml Eisessig/l Wasser), bis kein Farbstoff mehr ausgewaschen wird, trocknet und schneidet die Fraktionen aus. Hierauf wird 30 min mit einer bekannten Menge Puffer 2 (siehe unten) eluiert und bei 635 nm photometriert. — *Puffer 1.* Man löst 1,96 g wasserfreies Natriumacetat, 5,00 g Natriumdiäthylbarbiturat, 3,42 ml 1 n Salzsäure und 10 ml Glycerin in Wasser, füllt auf 1 l auf und stellt auf p_H 8,6 ein. *Farblösung.* Man löst 0,500 g Lissamin Grün SF 150, 10,211 g Natriumhydrogenphthalat und 29,7 ml 1 n Salzsäure in Wasser, füllt auf 1 l auf und stellt auf p_H 2,7 ein. *Puffer 2.* Man löst 20,422 g Natriumhydrogenphthalat und 91,6 ml 1 n Natronlauge in Wasser und füllt auf 2 l auf. Die Lösung wird auf p_H 6,0 eingestellt und mit einem Thymolkristall stabilisiert.

Eine wechselnde Anfärbbarkeit von anomalen Globulinen stellt C. J. Brackenridge[3] in einer weiteren Untersuchung fest. Bei Anwesenheit von sogenannten Paraproteinen (*Cryoglobulin, Makroglobulin, Myelomaprotein* und α_3-*Globulin*) im Serum, die bei der Elektrophorese auf Celluloseacetat im Globulinbereich erscheinen, ist die Aufnahme des Farbstoffs unterschiedlich. Das ist auf die Instabilität der Proteine zurückzuführen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1353—1356 u. 1357—1359 (1960). Biochem. Dept., Royal Perth Hosp., Perth (Australien). — [2] Kohn, J.: Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 450 (1958). — [3] Analyt. Chemistry **32**, 1359—1360 (1960). Biochem. Dept., Royal Perth Hosp., Perth (Australien).

Ursula Baumann

Zur exakten und schnellen quantitativen Eiweißbestimmung im Urin eignet sich nach A. Härtel[1] die Methode von G. Hausdorf[2] besonders gut. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1 ml filtrierten Urin in einem graduierten Zentrifugenglas mit 1 ml 20%iger Trichloressigsäure und erhitzt 5 min im siedenden Wasserbad. Man läßt abkühlen und zentrifugiert 5 min bei 4000 U/min. Man gießt die überstehende Lösung ab und gibt zu dem verbleibenden Niederschlag 1 ml 25%ige Salpetersäure und erhitzt 5 min im Wasserbad. Der Niederschlag geht jetzt ganz oder teilweise in Lösung. Nach dem Abkühlen setzt man 2 ml 25%iges Ammoniak zu, wodurch alles gelöst wird, füllt mit Ammoniak auf 5 ml auf und mißt die Extinktion der gelben

Lösung in einem Photometer mit Filter S 43 gegen Wasser. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen, die man mit einem Serum aufgestellt, dessen Eiweißgehalt genau bestimmt und das mit physiologischer Kochsalzlösung auf 1, 2, 3 und 5 g-% Eiweiß verdünnt wird.

[1] Röntgen-Labor.-Prax. **13**, L 167—L 169 (1960). Krankenhaus Friedrich Wolf, Hennigsdorf. Med. Klin. **45**, 1375 (1950); Ref. Pharm. Zh. 202 (1951).

URSULA BAUMANN

Die chromatographische Trennung von Serumlipoproteinen an Glaspulversäulen beschreibt L. A. CARLSON[1]. Glaspulver adsorbiert keine Proteine, sondern nur die Lipoproteine, die mit Pufferlösung eluiert werden können. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Methoden verglichen. — *Arbeitsweise.* Man vermahlt Fensterglas und siebt es auf 100—140 mesh aus. Das Pulver kocht man mit Königswasser aus und wäscht es mit Wasser, dann mit Pufferlösung (siehe unten) nach. Man schlämmt es in Pufferlösung auf und füllt 15×150 mm-Rohre damit. Zur Fraktionierung von 1 ml Serum benötigt man 45 ml Pulver. Man verdünnt das Serum mit demselben Volumen Puffer p_H 8,8 (siehe unten) und färbt die Lösung mit Bromphenolblau an. (Dadurch wird die Wanderung des Albumins sichtbar, das nicht adsorbiert wird.) Der Durchfluß soll 30 ml/Std betragen. Man eluiert die Lipoproteine mit Puffer von steigendem p_H (siehe unten). Die anfallenden Fraktionen (man verwendet von jedem Puffer 20 ml und fängt 5 ml-Fraktionen auf) schüttelt man mit der 6fachen Menge Chloroform-Methanol (2:1) aus, setzt die 1,4fache Menge Wasser zu und läßt das Gemisch zur Trennung der Phasen über Nacht stehen. Man bestimmt *Phospholipide, Cholesterin, Glyceride* und *unveresterte Fettsäuren* im Chloroformextrakt nach bekannten Methoden. — *Pufferlösungen.* Man setzt Vorratslösungen an und zwar 1,2 m Kaliumhydrogencarbonatlösung (A) und 0,4 m Kaliumcarbonatlösung (B). Dann mischt man a ml A + (500 — a) ml B + 500 ml Wasser. Für p_H 8,8 beträgt a 445 ml, für p_H 9,6 214 ml und für p_H 9,8 158 ml.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 528—538 (1960). Dep. Int. Med., Karolinska Hosp. und King Gustaf V. Res. Inst., Stockholm (Schweden).

URSULA BAUMANN

Eine direkte Chromatographie von Serumlipiden ohne vorherige Extraktion beschreiben G. V. MARINETTI und E. STOTZ[1]. (Vgl. auch [2].) Man trägt 10, 15 oder 20 μl Serum auf 20×21 cm-Streifen von kieselsäureimprägniertem Papier auf. (8—12 Proben können gleichzeitig laufen.) Dann rollt man die Streifen zusammen und chromatographiert absteigend bei 23° C mit *(A)* 50 ml Diisobutylketon-Essigsäure-Wasser (40:20:3) Trennung der Phosphatide) oder *(B)* n-Heptan-Diisobutylketon (96:6) (Trennung von Cholesterin, Cholesterinestern, Glyceriden und Fettsäuren). *A* benötigt4—5 Std, *B* 1—1¼ Std, um 16—18 cm zu durchlaufen. Man trocknet die Chromatogramme an der Luft und färbt sie mit Rhodamin 6 G an. Die Chromatogramme, auf denen die Nicht-Phosphatide getrennt sind, besprüht man vor dem Anfärben mit Lösungsmittelgemisch *A*. Man kann die Flecke zur quantitativen Bestimmung eluieren.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **37**, 571—573 (1960). Univ. School Med. Dent., Dep. Biochem. Rochester, N. Y. (USA). — [2] MARINETTI, G. V., M. ALBRECHT, T. FORD u. E. STOTZ: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **36**, 4 (1959); vgl. diese Z. **180**, 239 (1961). — MARINETTI, G. V., J. ERBLAND und J. KOCHEN: Federation Proc. **16**, 837 (1957). — MARINETTI, G. V., J. ERBLAND, M. ALBRECHT u. E. STOTZ: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **30**, 543 (1958). — MARINETTI, G. V., J. ERBLAND, J. KOCHEN u. E. STOTZ: J. biol. Chemist. **233**, 740 (1958).

URSULA BAUMANN

Nachweis und Bestimmung von Spuren 3,4-Benzpyren in biologischem Material *(Lebergewebe* und *Lymphknoten* in *Anthracose-Lungen)* beschreiben J. Pavlů und J. Šula[1]. — *Ausführung.* Man läßt 50 g Lebergewebe mit 12,5 g Kaliumhydroxyd und 100 ml Äthanol 12 Std stehen und erhitzt dann 5 Std am Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad. Man verdünnt das Gemisch mit 10 ml Wasser und extrahiert 3mal mit je 50 ml Petroläther, der so oft destilliert sein muß, daß er keine Fluorescenz im UV-Licht mehr zeigt. Die vereinigten Extrakte werden 2mal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Man dampft den Petroläther ab, nimmt den Rückstand in 2 ml nicht-fluorescierendem Benzol auf und schickt die Lösung durch eine $0{,}8 \times 1{,}2$ cm Aluminiumoxid-Säule. Man eluiert mit 4 ml Benzol und dampft das Eluat auf 0,2—0,3 ml ein. Dieses Konzentrat chromatographiert man absteigend an acetyliertem Whatman 3-Papier mit Methanol-Äther-Wasser (4:4:1)[2]. Die Benzpyren-Flecken erscheinen im UV-Licht blau-violett. Man eluiert sie mit Benzol und nimmt die Absorptionskurve im UV-Licht auf. Die Kurve wird nach der Methode von Cooper[3] ausgewertet. Diese Bestimmungsart ist nur bei Mengen bis zu 2 μg/50 g Gewebe anwendbar. Bei kleineren Mengen wird das Eluat in einem Pulfrich-Fluorimeter gegen eine Standardlösung[4] gemessen. — *Zum Nachweis in den Lymphknoten* arbeitet man das Gewebe ebenso auf, wie oben beschrieben. Eine Bestimmung im Eluat durch Fluorescenzmessung ist aber hier wegen der geringen Mengen nicht möglich. Statt dessen konzentriert man die Eluate an und chromatographiert sie erneut, entweder auf paraffingetränktem[5] oder mit 60%iger Essigsäure vorbehandeltem[6] Whatman-Papier Nr. 1. Nebenher läßt man Standardlösungen verschiedener Konzentration laufen und ermittelt so den Benzpyren-Gehalt.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2461—2463 (1960). Onkolog. Lab., Med. Fak., Karls Univ. Prag. (ČSSR). — [2] Ritter, F. J., u. J. Hartel: J. Chromatogr. **1**, 461 (1958); vgl. diese Z. **171**, 397 (1959/60). — [3] Cooper, R. L.: Analyst **79** 573 (1954); vgl. diese Z. **147**, 308 (1955). — [4] Pavlů, J., u. J. Šula: Čas. Čes. lekařů **99**, 101 (1960). — [5] Maly, E.: Nature **191**, 698 (1958). — [6] Thomas, J. F., B. D. Tebbens, M. Mukai u. E. N. Sanborn: Analyt. Chemistry **29**, 1835 (1957); vgl. diese Z. **163**, 390 (1958). Ursula Baumann

Den Nachweis von Phosphatiden in Säugetierzellen führen E. H. Strickland und A. A. Benson[1] mit *Neutronenbestrahlung von Papierchromatogrammen* durch. Dabei stellen sie die Anwesenheit von *Diphosphatidglycerin* (Cardiolipin) in den Mitochondrien einer Anzahl von Zellfraktionen fest. Mikrosomen enthalten diese Substanz nicht. — *Arbeitsweise.* Die Zellfraktionen aus Rattenlebern (Mitochondrien, Lysosome und Mikrosome) werden nach der Methode von De Duve u. Mitarb.[2] isoliert. Man nimmt sie in 2 ml 0,35 m Saccharoselösung auf und pipettiert sie in 300 ml kochendes, 80%iges Äthanol. Man trennt die Zelltrümmer ab, extrahiert sie mit zweimal 3 ml absol. Äthanol, 3 ml Methanol-Toluol (75:25) sowie fünfmal 3 ml Chloroform und dampft die vereinigten Extrakte im Vakuum auf 2 ml ein. Man extrahiert daraus die Lipide mit Chloroform, wäscht den Extrakt mit Wasser und dampft ihn dann zur beginnenden Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in absol. Äthanol auf und engt die Lösung unter Zusatz von Toluol (Entfernung von Wasser- und Chloroformresten) ein. Das Konzentrat nimmt man in absol. Methanol auf und verseift die Phosphatide mit 0,1 n methanolischer Kalilauge 15 min bei 37° C[3]. Man neutralisiert mit Dowex 50-H^+-Austauscher und chromatographiert die Phosphatester auf Whatman-Papier 4 mit Phenol-Wasser (100:38) und Butanol-Propionsäure-Wasser (142:71:100). Vor der Bestrahlung trägt man am Rand der Chromatogramme 1,0 μg ^{31}P (als Ammoniumphosphat) als Standardprobe auf. Man rollt die Chromatogramme zusammen und schließt

sie in Polyäthylenröhren von 2,5 cm ∅ ein. Man bestrahlt 15 Std mit $5 \cdot 10^{11}$ Neutronen/cm²/sec. Dann läßt man die Präparate 5—7 Tage liegen, nach denen die kurzlebigen Radioisotope zerfallen sind und stellt anschließend die Radiogramme her. Dauer der Exposition 3—14 Tage. Man muß ein Kunststoff-Filter verwenden, um die β-Strahlung von Verunreinigungen abzuschirmen. Man mißt die Aktivität mit einem Geiger-Müller-Zählrohr. Die Genauigkeit beträgt $\pm 10\%$.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **88**, 344—348 (1960). Depts. Physics, Agricult. Biol. Chem., State Univ., Univ. Park, Pa. (USA). — [2] De Duve, C., B. C. Pressman, R. Gianetto, R. Wattiaux u. F. Appelmans: Biochemic. J. **60**, 604 (1955). — [3] Dawson, R. M. C.: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **14**, 374 (1954). — Maruo, B., u. A. A. Benson: J. biol. Chemistry **234**, 254 (1959).

Ursula Baumann

Eine neue spektrophotometrische Methode zur Mikrobestimmung von Schwefelsäureestern in Sulfatidfraktionen beschreiben F. J. Witmer und J. H. Austin[1]. Die Technik der Gewinnung von Sulfatidfraktionen ist von M. Lees[2] und J. Austin[3] beschrieben worden. Jede Fraktion wird fein gerieben, und Einwaagen von 0,50—0,80 mg werden in 1 ml eines Gemisches von Chloroform und Methanol im Verhältnis 2:1 in einem kleinen Reagensglas durch Schütteln gelöst. Dann werden genau 300 mg Kaliumbromidpulver zugegeben, und unter gelegentlichem Schütteln durch Einleiten eines trocknen Stickstoffstromes wird das Lösungsmittel verdampft. Die Probe wird nun im Vakuum über Phosphorpentoxyd 24 Std oder auch mehr getrocknet, danach feinst zerrieben und zu einer Scheibe mit der üblichen Infrarot-Preßtechnik verpreßt. Ein KBr-Blindansatz durchläuft den gleichen Arbeitsgang. Die Scheiben werden in „Glassin"-Hüllen im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt. Die Messungen erfolgen in einem IR-Spektrophotometer bei 8,02 μ (Wellenzahl 1246 cm^{-1}), in dem 6 Ablesungen gemacht werden, wobei jedesmal die KBr-Scheibe im Halter um etwa 30° gedreht wurde. Der Meßwert der Blind-KBr-Scheibe wird abgesetzt. Bei einer 0,50 mg-Probe zeigen die Einzelablesungen nur eine Abweichung von $\pm$ 0,05 Absorptionseinheiten. Die Eichung erfolgt von 0—1,60 mg Cerebrosid-Schwefelsäureester (CSAE) mit entsprechenden Standardproben und erfüllt für den Bereich das Lambert-Beersche Gesetz. Phosphorhaltige Esterverbindungen zeigen einen Einfluß auf die Meßergebnisse. Durch gleichzeitige Aufnahme einer Einmeßkurve mit entsprechenden Mengen Phosphoräthanolamin oder -serin läßt sich eine Korrektur errechnen. Mit einiger Modifizierung lassen sich auch noch andere Stoffe, die SAE-Gruppen enthalten, auf diese Weise einfach, schnell, zuverlässig und genau bestimmen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 502—509. Div. Neurology, Univ. Med. School, Portland, Or. (USA). — [2] Lees, M.: Fed. Proc. **15**, (1) (März 1956). — Lees, M., J. Folch, G. Sloane-Stanley u. S. Carr: J. Neurochem. **4**, 9 (1959). — [3] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **100**, 361 (1959); Neurology, im Druck (1960).

H. Pohl

Eine Methode zur Bestimmung der reduzierenden Corticosteroide im Harn teilen W. Staib und W. Teller[1] mit. Es handelt sich um eine Modifikation der von den Verff.[2] angegebenen Methode, so daß sie für den Routinebetrieb im klinischen Labor geeignet ist. Die Fehlerbreite ist zwar etwas größer, hält sich aber in vertretbaren Grenzen. — *Ausführung.* Man versetzt 20 ml Harn einer 24 Std-Sammelmenge mit einer Spatelspitze Natriumacetat, stellt mit Eisessig auf p_H 4,5 ein, erhitzt auf Asbestdrahtnetz zum Sieden und kühlt sofort ab. 5 ml pipettiert man in einen an einem Ende verschlossenen Dialysierschlauch, gibt 0,5 ml β-Glucuronidaselösung (siehe unten) dazu und legt den Schlauch in ein Becherglas, das 20 ml Dialysierlösung (siehe unten) und 10 ml Chloroform (siehe unten) enthält. Nach 24-, 48- und 72stündiger Verweildauer im Brutschrank bei

37° C wechselt man jeweils das Dialysat und hebt die vereinigten Anteile im Kühlschrank auf. Das Dialysat (60 ml + 30 ml Chloroform) gibt man in Normschliffreagensgläser (Höhe einschließlich Schliff 22—25 cm, innerer ⌀ 28—30 mm) und schüttelt 5 min mechanisch. Das Chloroform pipettiert man in einem Erlenmeyer-Kolben. Die wäßrige Phase schüttelt man noch zweimal mit je 30 ml Äthylacetat (siehe unten) oder Chloroform 5 min, gibt die organischen Phasen zum Chloroform und verwirft die wäßrige Phase. Die Extrakte wäscht man im Normschliffreagensglas einmal mit 10 ml 1 n Natronlauge und zweimal mit je 20 ml Wasser, indem man jedesmal 5 min schüttelt und die wäßrige Phase abhebert. Man entwässert mit wenig Natriumsulfat, filtriert durch ein Faltenfilter, dampft im Vakuum bei höchstens 40° C zur Trockne ein und löst in 3 ml Äthanol (siehe unten). Es werden folgende Lösungen angesetzt: A. 2 Analysenlösungen aus 1 ml Äthanolextrakt, 0,1 ml Cholinlösung (siehe unten) und 0,1 ml Tetrazoliumblaulösung (siehe unten); B. Reagensblindlösung aus 1,0 ml Äthanol, 0,1 ml Cholinlösung und 0,1 ml Tetrazoliumblaulösung. Nach 2 Std Aufenthalt im Wasserbad von 25° C (vor direkter Lichteinwirkung geschützt) verdünnt man mit 2 ml Äthanol, schüttelt und mißt in der 1 cm-Küvette mit Filter Cd. 509 (Eppendorf) gegen den Blindansatz. Die entsprechende Konzentration an reduzierenden Corticosteroiden entnimmt man einer mit Hydrocortison oder Desoxycorticosteron aufgestellten Eichkurve und berechnet die Tagesausscheidung, indem man den abgelesenen μg-Wert mit der 6fachen Tagesharnmenge in Liter multipliziert und durch 10 dividiert. Man erhält Milligramm reduzierende Corticosteroide/24 Std in Hydrocortison- bzw. Desoxycorticosteronäquivalenten. Verff. finden beim Gesunden 9,1 mg mit einer Standardabweichung von 0,6 mg/24 Std. — *Dialyselösung.* 2,0 g Natriumacetat löst man in Wasser zu 500 ml und stellt mit Eisessig auf p_H 4,5 ein. — *β-Glucuronidaselösung.* 2000—3000 E β-Glucuronidase „Schering" löst man in 0,5 ml Dialyselösung. — *Chloroform.* Man wäscht mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat, filtriert und destilliert, wobei man Vorlauf und Rückstand verwirft und die Mittelfraktion noch 2mal destilliert. — *Äthylacetat.* Vor Gebrauch wäscht man mit Wasser, destilliert und verwirft Vorlauf wie Rückstand. — *Äthanol.* Vor Gebrauch destilliert man über m-Dinitrobenzol (4,0 g/1 Liter). — *Tetrazoliumblaulösung.* 35 mg Tetrazoliumblau „Bayer" löst man in Äthanol (oben) zu 10 ml, erhitzt etwa 3 min im siedenden Wasserbad, kühlt ab und filtriert; im Kühlschrank 1 Woche haltbar. — *Cholinlösung.* 0,75 ml etwa 50%ige wäßrige Lösung von Cholinbase „Schuchardt" (kühl aufbewahren und vor Gebrauch gut schütteln) verdünnt man mit Äthanol (oben) auf 25 ml unter kräftigem Mischen; im Kühlschrank etwa 1 Woche haltbar.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **13**, L151—L155 (1960). Physiol.-chem. Inst., Med. Akad., Düsseldorf. — [2] Teller, W., u. W. Staib: Acta Endocrinol. **28**, 447 (1958).

E. Müller, Würzburg

Die Thiochrommethode zur Bestimmung von Vitamin B_1 in Harn untersuchen Ju. F. Udalov und N. A. Čelnokova[1] im Hinblick auf Störungen durch Vitamin B_2 oder längeres Lagern der Harnprobe vor der Analyse. Verff. empfehlen auf Grund ihrer Versuche, die Harnproben möglichst sofort zu untersuchen. Ist dies nicht möglich, so soll die Probe mit 0,5%iger Borsäurelösung (2 ml/100 ml Probe) versetzt werden, um eine Zersetzung vorzubeugen. Innerhalb von 24 Std ist dann keine Abnahme des Vitamin B_1-Gehaltes zu beobachten.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 5, 25—26 (1960) [Russisch]. Inst. f. Luftfahrtmedizin, Moskau (UdSSR).

H. Wunderlich

Zum Nachweis von Natriumanilin-N-glucopyranosiduronat in wäßriger Lösung und im *Urin* entwickelt T. Inoue[1] Trennungsmethoden an Ionenaustau-

schern und ermittelt die besten Bedingungen zur quantitativen Bestimmung im 1 n salzsauren Eluat nach einer modifizierten Van Slyke'schen Methode.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 715—718 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hosp. Pharmacy, Med. Fac., Tokio Medico-dental College (Japan).

URSULA BAUMANN

Über den papierchromatographischen Nachweis von Histamin in röntgenbestrahlten Histidinlösungen berichtet K. FLEMMING[1]. Nach 20stündiger Bestrahlung einer 1%igen Histidinlösung mit 1100 r/min läßt sich unter den Spaltprodukten erst nach Anreicherung in der „Histaminfraktion" nach K. K. KOESSLER und M. T. HANKE[2] Histamin papierchromatographisch nachweisen. Ohne Anreicherung ist es nur biologisch nachzuweisen (etwa 1 μg/ml).

[1] Naturwissenschaften **47**, 205—206 (1960). Pharmakolog. Inst. d. Univ. Greifswald. — [2] J. biol. Chemistry **39**, 521 (1919); **50**, 131 (1922).

E. MÜLLER, Würzburg

Eine quantitative Mikrobestimmung von Histamin in Gewebsextrakten führt N. MATUSSEK[1] unter Anwendung der Hochspannungselektrophorese durch. Die Extrakte werden auf Schl. & Sch.-Papier 2043b in einem Pyridinacetatpuffer p_H 6 (100 ml Pyridin + 10 ml Eisessig + 890 ml Wasser) bei 40 V/cm 60 min elektrophoretisch getrennt (vgl. auch[2]). Gleichzeitig läßt man bekannte Mengen Histamin (zwischen 0,1 und 1 μg), entsprechend dem ungefähren Histamingehalt des Extraktes, mitlaufen. An beiden Seiten des Streifens trägt man 2—4 μg Histamin auf, die zur Lokalisierung der Bande dienen sollen. Nach der Elektrophorese entfernt man den flüchtigen Puffer, schneidet die beiden äußeren Streifen ab und macht auf ihnen das Histamin mit Ninhydrin oder einem anderen Farbreagens sichtbar. Es wandert unter diesen Bedingungen 15—16 cm zur Kathode. Aus dem auszuwertenden Elektropherogramm schneidet man 2×2 cm-Quadrate an den entsprechenden Stellen aus, zerkleinert sie, nimmt sie in 1 ml Tyrodelösung auf und verwendet die überstehende Lösung zur quantitativen Bestimmung (Test am Meerschweinchen-Ileum[3]). Man kann auf diese Art in 2 Std Mengen von 0,04 bis 0,06 μg Histamin bestimmen. Die Fehlerbreite ist die des biologischen Tests.

[1] Naturwissenschaften **47**, 324 (1960). Deutsche Forschungsanst. f. Psychiatrie, München. — [2] MATUSSEK, N.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **316**, 241 (1959). — [3] CODE, C. F., u. F. C. MCINTIRE: in D. GLICK: Methods of Biochemical Analysis, Bd. 3, S. 49.

URSULA BAUMANN

Die papierchromatographische (p-chr) Auftrennung und UV-spektrophotometrische Bestimmung von Coffein (C), Antipyrin (A) und Phenacetin (P) in Gewebe und anderem biologischen Material führt man nach den Angaben von R. BONNICHSEN, A. C. MAEHLY und S. NORDLANDER[1] nach folgendem *Verfahren* durch: Man extrahiert etwa 30 g *Gewebe*, *Blut* oder *Harn* nach deren Ansäuern auf p_H 3 erschöpfend mit Chloroform (Clf), dampft die Auszüge zur völligen Trockne ein, behandelt den Eindampfungsrückstand, um das in ihm gegebenenfalls vorhandene Fett abzutrennen, unter intensivem Rühren mit stark verdünnter, warmer Säure und filtriert diese nach dem Abkühlen ab. Das Filtrat schüttelt man wieder mit Clf aus, aus den vereinigten Clf-Auszügen entfernt man gegebenenfalls vorhandene organische Säuren durch mehrmaliges Auswaschen mit Phosphatpufferlösung von p_H 7,2. C, A und P verbleiben während dieser Maßnahme vollständig im Clf gelöst, welches man für die anschließende p-chr Entwicklung stark einengt. Diese erfolgt nach bekanntem Verfahren absteigend auf 25×50 cm großen Bogen von mit 0,05 m Natriumcarbonatlösung getränktem und wieder getrocknetem Papier (Whatman Nr. 1). Als mobile Phase dient am besten Äther, wobei die R_f-Werte

für C bei 0,41, für A bei 0,55 und für P bei 0,90 liegen. Verwendet man Clf als Fließmittel, so wandern die drei Substanzen mit R_f-Wert je 0,95 unmittelbar hinter der Lösungsmittelfront; sie können auf diese Weise von eventuell vorhandenen Verunreinigungen abgetrennt werden. Die luftgetrockneten P-chr legt man auf ein Papier, das vorher mit einer 0,005%igen Lösung von Fluorescein in 0,5%igem Ammoniak getränkt worden war und betrachtet es im UV-Licht einer „Mineralit"-Lampe von 254 nm Wellenlänge, wobei die in Frage kommenden Substanzen fluorescieren und hierdurch lokalisiert werden können. Nach dem Ausschneiden der markierten Papierstücke eluiert man diese mit Äthanol/0,5 m Ammoniak (3:1) und ermittelt in den Eluaten die UV-Absorption von C bei 272 nm, von A bei 244 nm oder 270 nm und von P bei 250 nm gegen Blindproben von Eluaten gleichgroßer Papierstückchen. Anschließend säuert man sämtliche Eluate an und bestimmt wieder deren UV-Absorption, und zwar für C bei 270 nm, für A bei 236 nm und für P bei 250 nm. Setzt man zu 30 g Leber je 0,50 mg der angeführten 3 Substanzen, so lassen sich bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens 82,7—83,9% C, 79,6—79,8% A und 97,3—99,6% P zurückgewinnen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 190—192 (1960). Govnt. Lab. Forensic Chem., Stockholm (Schweden). K. Söllner

Über die Chromatographie von Nucleotiden, Nucleosiden, Pyrimidinen und Purinen an Aktivkohle berichten R. L. Stambaugh und D. W. Wilson[1]. Sie benutzen eine 40×60 mesh Aktivkohle (Darco), die durch Schlämmen von feinen Partikelchen befreit ist, 48 Std mit konz. Ammoniak-Äthanol-Wasser (5:1:13) behandelt und mit Wasser neutral gewaschen wird. Das Substanzgemisch wäscht man in saurer Lösung (p_H 2,0) in die 1,5×15 cm Säule mit 0,25 ml/min ein, wäscht mit Wasser neutral und eluiert mit gleicher Geschwindigkeit im Gradientenverfahren. Das Mischgefäß enthält 405 ml Wasser, dem nacheinander je 300 ml 4 verschiedener Lösungen zugesetzt werden: konz. Ammoniak-Äthanol-Wasser (5:1:13); konz. Ammoniak-Äthanol-Wasser (5:5:13); konz. Ammoniak-n-Propanol-Wasser (16:11:26); konz. Ammoniak-n-Propanol-n-Butanol-Wasser (14:12:7:21). Propanol und Butanol enthalten bei der Photometrie störende Aldehyde, die mit 6 g Natriumborhydrid/400 ml zu Alkohol reduziert werden, indem man sie 72 Std lang in der Kälte stehenläßt. Die Alkohole bewahrt man unter Stickstoff in braunen Flaschen auf. *Uridin-5'-phosphat*, *Uracil*, *Uridin*, *Cytidin*, *Adenosin*, *Adenin*, *Thymidylsäure*, *Adenosin-5'-phosphat* und *Thymidin* lassen sich gut trennen und werden zu 65—99% wiedergefunden. Die Versuche sind genau beschrieben; das Elutionsmuster ist abgebildet und die Apparatur schematisch wiedergegeben.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 221—224 (1960). Univ. Philadelphia, Pa. (USA). E. Müller, Würzburg

Über den Nachweis der Endnucleoside in Polyribonucleotiden berichten R. Dulbecco und J. D. Smith[1]. Durch Einwirken von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Natriumperjodat auf 2 mg/ml Polynucleotid für 10 min bei 20° C erhalten Verff. in bekannter Weise den endständigen Dialdehyd, den sie in das ^{35}S-Thiosemicarbazonderivat überführen. Diese Derivate der 5'-Nucleotide sind bei p_H 2—8 stabil. Nach enzymatischer Hydrolyse und Papierchromatographie lassen sich die endständigen Nucleoside an der Radioaktivität erkennen. Die Versuche und ihre Anwendung auf einige Substrate einschließlich der Darstellung von ^{35}S-Thiosemicarbazon sind beschrieben und Verff. diskutieren die Ergebnisse.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **39**, 358—361 (1960). Agric. Res. Council Virus Res. Unit, Cambridge (England). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung der Carboxylendgruppen mit Carboxypeptidase in $H_2{}^{18}O$ und ihre Anwendung auf Aldolase beschreiben A. Kowalsky und P. D. Boyer[1]. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die Carboxylgruppe der endständigen Aminosäure nach der enzymatischen Spaltung in $H_2{}^{18}O$ kein ^{18}O enthält, während das bei den nachfolgend in Freiheit gesetzten der Fall ist. Die Versuche sind genau beschrieben und ihre Ergebnisse in 2 Tabellen zusammengestellt. Kaninchenmuskelaldolase enthält 3 carboxylendständige Tyrosine, es folgen, in der Stellung noch nicht gesichert, 2 Alanine.

[1] J. biol. Chemistry **235**, 604—608 (1960). Dep. Physiol. Chem., Univ. Minneapolis, Minnesota (USA). E. Müller, Würzburg

Modifikationen zu 2 Methoden zur Bestimmung von Amylase teilt M. Somogyi[1] mit. Die in Frage stehenden Methoden sind die vom Verf. früher angegebenen[2], von denen die saccharogene auf der reduktiven Zuckerbestimmung und die amyloclastische auf der Jod-Stärkereaktion, die colorimetrisch ausgewertet wird, beruhen. Auf Grund sehr langer und großer Erfahrung bespricht Verf. ausführlich und sehr eingehend Fehlerquellen sowie deren Vermeidung und gibt unter anderem folgende, wesentliche Modifikationen an. — *1. Saccharogene Methode.* Zur Reinigung der Stärke gibt man 200 g Maisstärke unter mechanischem Rühren in 1800 ml auf 50—55° C erwärmte 0,25% ige Natronlauge, nachdem man die Heizquelle entfernt hat, rührt noch 1—2 Std und läßt über Nacht absetzen. Die gelbe Flüssigkeit dekantiert man, suspendiert die Stärke in Wasser, rührt einige Zeit und läßt wieder über Nacht absetzen. Diesen Waschvorgang mit Wasser wiederholt man 2mal und trocknet bei Raumtemperatur. Die Stärkelösung stellt man mit einer gepufferten Lösung von 2,25 g Kaliumdihydrogenphosphat, 2,4 g Dinatriumhydrogenphosphat (bei beiden kein Kristallwasser angegeben, Ref.), 2,5 g Natriumchlorid, 2,0 g Natriumfluorid und als Antisepticum 0,3 g Propyl-p-hydroxybenzoat im Liter her, indem man 15 g Stärke in 100 ml dieser Lösung suspendiert und unter kräftigem Rühren 900 ml kochende Pufferlösung zugibt. Der p_H-Wert der Pufferlösung ist etwa 6,8, der der Stärkelösung aber rund 7,0. Statt mit Kupfer oder Wolfram fällt man das Eiweiß mit Zink: 10 ml Substrat (obige Stärkelösung) erwärmt man in einem konstanten Bad auf 40° C, setzt 2 ml Enzymlösung (z. B. Serum, Plasma, Harn) zu, mischt, beläßt 30 min bei 40° C, setzt unter Mischen 4 ml 0,3 n Bariumhydroxydlösung und 4 ml 5%ige Zinksulfatlösung zu und läßt etwa $^1/_2$ Std stehen. (Man kann auch die halben Mengen benutzen.) Das Filtrat oder den Zentrifugatüberstand untersucht man in üblicher Weise[2]. Dabei ist darauf zu achten, daß die Substratkonzentration genügend hoch ist, was bei der obigen Vorschrift der Fall ist, da anderenfalls Fehler bis zu 100% auftreten können. — *2.* Für die einfachere, für Routineuntersuchungen genügende und fast genauso exakte *amyloclastische Methode* kommen folgende Abänderungen in Frage. Man kann käufliche Maisstärke benutzen, besser ist aber die nach obigem Verfahren gereinigte. Unter mechanischem Rühren suspendiert man 80 g Stärke in 400 ml obiger Pufferlösung, die auf etwa 55° C erwärmt ist, gießt 3600 ml kochende Pufferlösung ein und rührt noch etwa 1 min kräftig. In einem Erlenmeyer-Kolben läßt man zum Sedimentieren mehrere Tage, besser einige Wochen stehen. Der Überstand, den man durch Filtrieren oder Zentrifugieren vermehren kann, dient als Substrat, zur Ermittlung der Stärkekonzentration pipettiert man 5 ml in ein 25×200 mm Reagensglas, fügt 5 ml 1—1,2 n Salzsäure hinzu und erhitzt das bedeckte Glas 2,5 Std im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Natronlauge gegen einen Tropfen Phenolphthaleinlösung, gibt in einen 50 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Die ermittelte Glucosekonzentration ergibt mit 0,9 multipliziert die Stärkekonzentration. Als Substrat benutzt man eine Lösung, die 75 mg Stärke/100 ml

enthält, indem man entsprechend mit der Pufferlösung verdünnt. Als Jodstandardlösung benutzt man eine 0,002 n Jodlösung, die man durch Verdünnen von 10 ml 0,1 n wäßriger Jodlösung mit 2%iger Kaliumjodidlösung auf 500 ml erhält. Man stoppt die Zeit t des Farbumschlages in bekannter Weise[2] bei konstanter künstlicher Lichtquelle. Die Resultate beider Methoden decken sich. Zwischen den Amylaseeinheiten A des ersten Verfahrens und der Zeit des zweiten besteht die einfache Beziehung: $K/t = A$, darin ist K eine Konstante, die bestimmt werden muß; sie liegt gegen früher 1600 jetzt bei 1800.

[1] Clin. Chemistry **6**, 23—35 (1960). Lab. Jewish Hosp. St. Louis, Mo (USA). — [2] Somogyi, M.: J. biol. Chemistry **125**, 399 (1938); **134**, 301 (1940); **142**, 579 (1942).

E. Müller, Würzburg

Über die Konservierung kleiner Blutproben mit Kieselgurtabletten und die Bestimmung von Cholinesterase, „alkalischer" Phosphatase und Harnstoff in diesen Proben berichtet R. A. Simmonds[1]. Auf die Tabletten, deren Herstellung mit 0,1%iger Gelatinelösung beschrieben ist, pipettiert man die benötigte Blut- oder Serummenge und trocknet für die Bestimmung der beiden Enzyme 2—3 Std bei 20° C und für Harnstoff 30 min bei 50° C. — Cholinesterase kann man manometrisch nach K. B. Augustinsson[2] bestimmen, indem man eine Tablette mit 0,05 ml Blut benutzt oder titrimetrisch mit der etwas modifizierten Methode von H. O. Michael[3]. Bei 4° C bleiben 85—90% der Fermentaktivität 1 Woche und rund 80% 2 Monate erhalten; bei 20° C hält sich die Aktivität etwa 2 Wochen auf 80%. — „Alkalische" Phosphatase bestimmt man nach der den Besonderheiten der Tabletten angepaßten Methode von O. A. Bessey, O. H. Lowry und M. J. Brock[4]. Die Aktivität hält sich bei — 15° C 6 Wochen und mehr, bei 4° C bis zu 3 Wochen, während sie bei 20° C schnell verschwindet. — Harnstoff läßt sich nach der geringfügig modifizierten Mikrodiffusionsmethode von D. Seligson und H. Seligson[5] bestimmen. Bei 4 oder 20° C zeigen die Werte nach 2 Monaten keinen Schwund. Die gefundenen Werte decken sich mit denen anderer Methoden.

[1] Clin. Chemistry **6**, 162—167 (1960). Div. Animal Health & Prod., CSIRO., McMaster Animal Health Lab., Glebe, N.S.W. (Australien). — [2] Acta physiol. scand **15**, Suppl. 52, 36 (1948). — [3] J. Lab. clin. Med. **34**, 1564 (1949). — [4] J. biol. Chemistry **164**, 321 (1946). — [5] J. Lab. clin. Med. **38**, 324 (1951); vgl. diese Z. **135**, 381 (1952).

E. Müller, Würzburg

Eine Mikromethode zur Bestimmung der Prothrombinaktivität im Blut beschreiben G. E. Phillips, H. F. Luddecke, J. S. Breuchaud und J. G. Lenahan[1]. Die Bestimmung wird im Capillarblut von Patienten, bei denen die Entnahme von venösem Blut erschwert ist, durchgeführt. — *Ausführung.* Man entnimmt mit einer Pipette aus Fingerkuppe oder Ohrläppchen 0,05 ml Blut und bläst es sofort in 0,05 ml Oxalat-Fibrogen-Lösung (siehe unten) aus. Man saugt das Gemisch mehrmals in die Pipette ein, um alles Blut zu erfassen. Dann stellt man das Röhrchen in ein Wasserbad von 37,5° C und gibt, sobald sich die Bad-Temperatur eingestellt hat, 0,20 ml Simplastin-Lösung zu (siehe unten). Man bestimmt die Prothrombinaktivität auf die übliche Weise. — *Fibrinogen-Oxalat-Lösung.* 300 mg Fibrinogen je 100 ml fällbares Protein in 0,02 m Natriumoxalat-Lösung gelöst. — *Simplastin-Lösung.* Die Suspension einer bekannten Thromboplastin-Menge in 0,0125 m Calciumchlorid-Lösung.

[1] J. Lab. clin. Med. **56**, 659—664 (1960). Warner-Lambert Res. Inst., Morris Plains, N. J., and Morristown Memorial Hosp., Morristown, N. J. (USA).

Ursula Baumann